

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q78168

Hajime NAKAO

Appln. No.: 10/694,171

Group Art Unit: 1764

Confirmation No.: 2745

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: October 28, 2003

For: POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

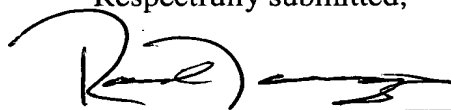
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is one (1) certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

 REG. NO.
47,125

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

for Mark Boland
Registration No. 32,197

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2002-321263

Date: February 18, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 2 1 2 6 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 2 1 2 6 3]

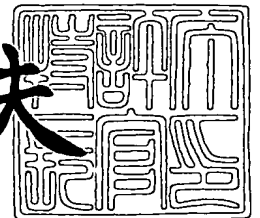
出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

特許庁
印

2 0 0 3 年 1 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 8 6 2 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-42509

【提出日】 平成14年11月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 中尾 元

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物及び

(C) 溶媒として、アルコキシ基とアルコール性ヒドロキシル基とが少なくとも 3 つの炭素を挟んで連結されるアルコキシアルコールを含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項 2】 (C) 溶媒として、更に、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

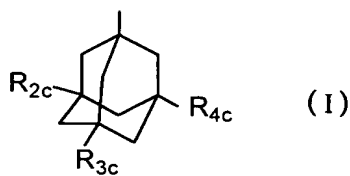
【請求項 3】 (C) 溶媒中に、アルコキシアルコールを 10～50 質量% 含有し、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートを 50～90 質量% 含有することを特徴とする請求項 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】 アルコキシアルコールが、3-メトキシブタノールであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 5】 プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートが、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであることを特徴とする請求項 2～4 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 6】 (A) 成分の樹脂が、下記一般式 (I) で表される基を有する繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【化 1】



一般式 (I) 中、

$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に、水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。

【請求項 7】 (A) 成分の樹脂が、2-アルキル-2-アダマンチル基又は 1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基によって保護されたアルカリ可溶基を有する繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 8】 (B) 成分の化合物が、活性光線又は放射線の照射によりパーフルオロブタンスルホン酸又はパーフルオロオクタンスルホン酸を発生することを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるポジ型レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは 250 nm 以下の遠紫外線等を露光光源とする場合に好適なポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】

KrF エキシマレーザーを露光光源とする場合には、主として 248 nm 領域での吸収の小さい、ポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とする樹脂を主成分に使用するため、高感度、高解像度で、且つ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系に比べて良好な系となっている。

【0004】

しかしながら、更なる短波長の光源、例えば ArF エキシマレーザー (193 nm) を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に 193 nm 領域に大きな吸収を示すため、上記化学増幅系でも十分ではなかった。

193 nm 波長領域に吸収の小さいポリマーとして、ポリ (メタ) アクリレートの利用が非特許文献 1 (J. Vac. Sci. Technol., B9, 3357 (1991).) に記載されているが、このポリマーは一般に半導体製造工程で行われるドライエッチングに対する耐性が、芳香族基を有する従来のフェノール樹脂に比べ低いという問題があった。

【0005】

特許文献 1 (特開 2000-159758 号公報) には、特定のラクトン構造を有する樹脂を含有する ArF エキシマレーザー用レジストが開示されているが、従来の ArF エキシマレーザー用レジストは、経時で感度に変動するという問題があった。

また、従来の ArF エキシマレーザー用レジストは、現像時の現像液展開性 (現像時の現像液の載り易さ) にも問題があった。即ち、従来の ArF エキシマレーザー用レジストは、現像時にレジスト膜が現像液を弾いてしまうことがあった。このため現像液展開中に現像液がシリコンウエハからこぼれ落ち、現像液を無駄にしてしまうという問題があった。この問題は、使用するシリコンウエハの大口径化が進むにつれて顕著となっており、よりスムーズに短時間で現像液が展開可能なレジストが求められている。

【0006】

【非特許文献 1】

J. Vac. Sci. Technol., B9, 3357 (1991).

【特許文献 1】

特開 2000-159758 号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、経時で感度に変動することが抑制され、且つ現像時の現像液

展開性に優れたポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

【0009】

(1) (A) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、
(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物及び
(C) 溶媒として、アルコキシ基とアルコール性ヒドロキシル基とが少なくとも3つの炭素を挟んで連結されるアルコキシアルコールを含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0010】

(2) (C) 溶媒として、更に、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート含有することを特徴とする(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0011】

(3) (C) 溶媒中に、アルコキシアルコールを10～50質量%含有し、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートを50～90質量%含有することを特徴とする(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0012】

(4) アルコキシアルコールが、3-メトキシブタノールであることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0013】

(5) プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートが、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであることを特徴とする(2)～(4)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

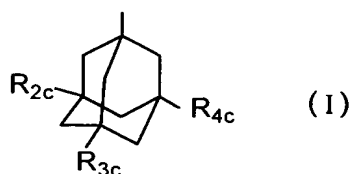
【0014】

(6) (A) 成分の樹脂が、下記一般式(I)で表される基を有する繰り返し単位を有することを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型レジ

スト組成物。

【0015】

【化2】



【0016】

一般式 (I) 中、

R_{2c}～R_{4c}は、各々独立に、水素原子又は水酸基を表す。ただし、R_{2c}～R_{4c}のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【0017】

(7) (A) 成分の樹脂が、2-アルキル-2-アダマンチル基又は1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基によって保護されたアルカリ可溶基を有する繰り返し単位を有することを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0018】

(8) (B) 成分の化合物が、活性光線又は放射線の照射によりパーフルオロブタンスルホン酸又はパーフルオロオクタンスルホン酸を発生することを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

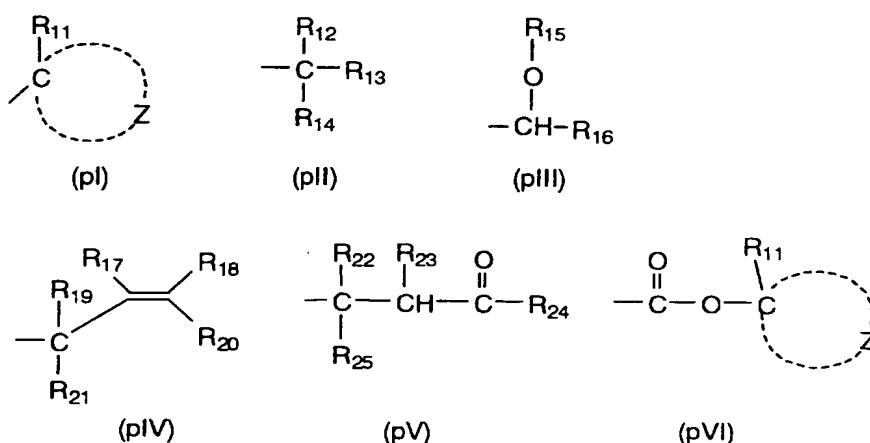
〔1〕 (A) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂

本発明のポジ型レジスト組成物は、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂（以下、「酸分解性樹脂」ともいう）を含有する。

酸分解性樹脂は、例えば、下記一般式 (p I) ~ 一般式 (p VI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂が好ましい。

【0020】

【化3】



【0021】

式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基又は*sec*-ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0022】

一般式 (p I) ~ (p V I) において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

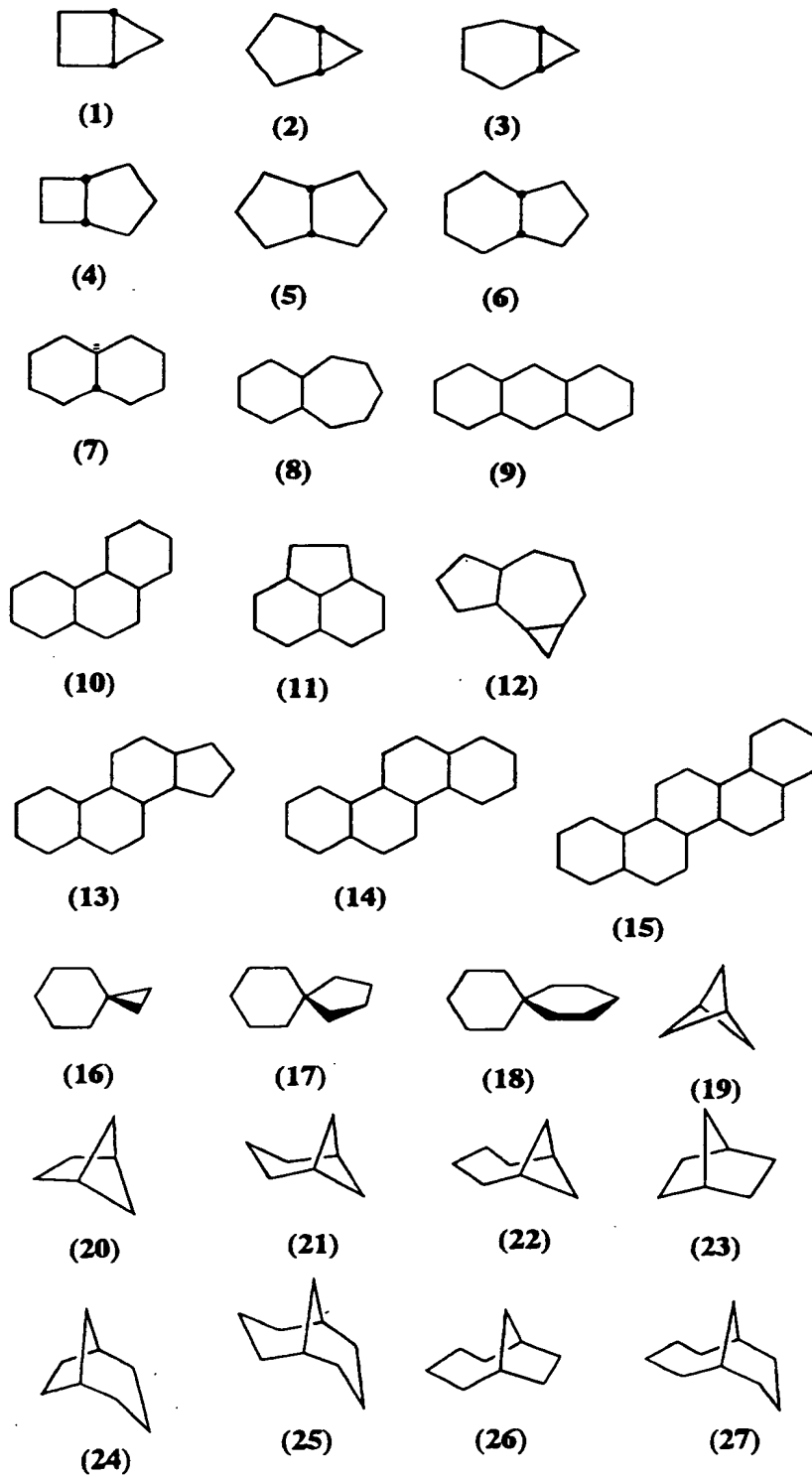
【0023】

$R_{11} \sim R_{25}$ における脂環式炭化水素基あるいは Z と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数 5 以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は 6 ~ 30 個が好ましく、特に炭素数 7 ~ 25 個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

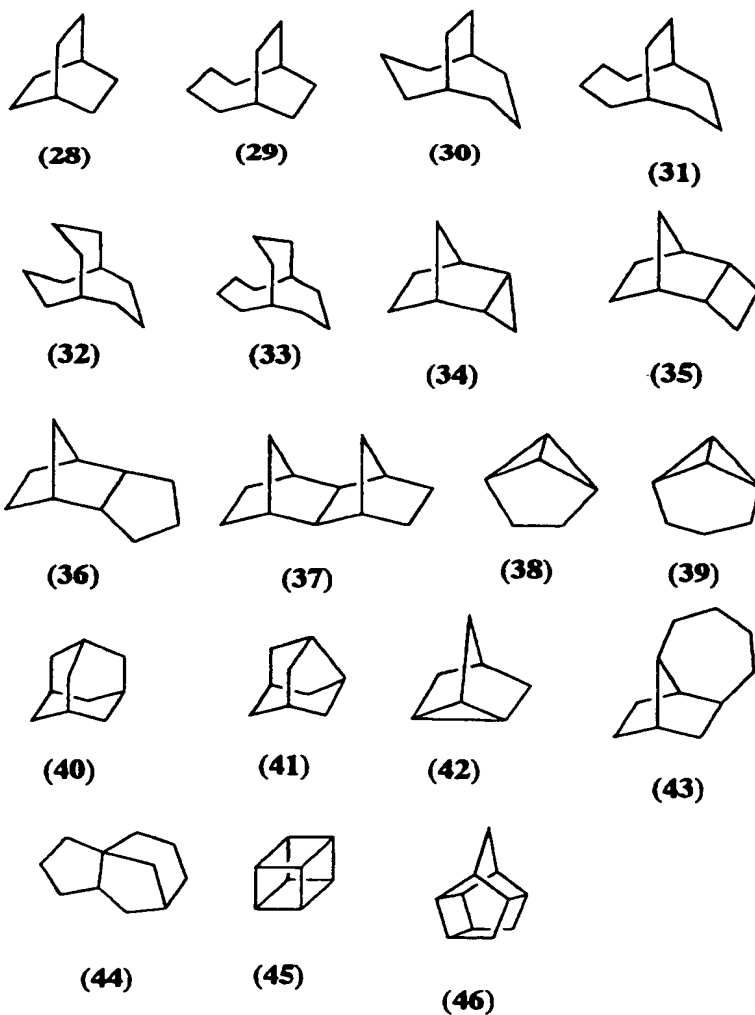
【0024】

【化 4】



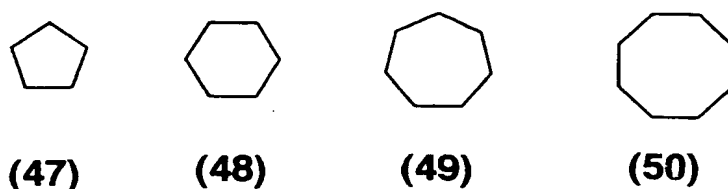
【0025】

【化5】



【0026】

【化6】



【0027】

本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチ

ル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

【0028】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1～4 個のものを挙げることができる。

【0029】

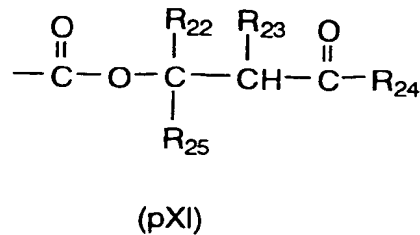
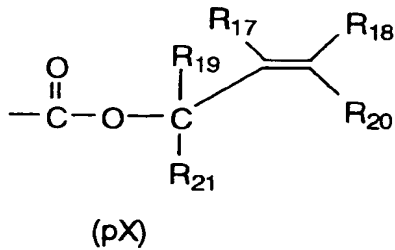
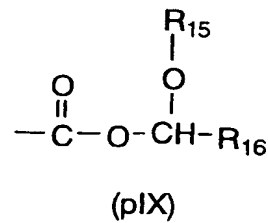
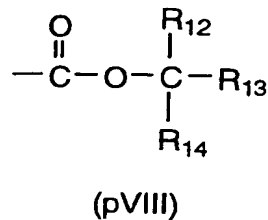
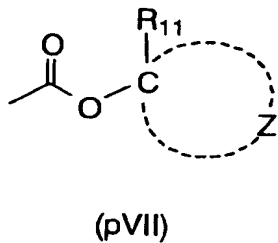
上記樹脂における一般式 (p I) ～ (p V I) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。

上記樹脂における一般式 (p I) ～ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式 (p V I I) ～ (p X I) で表される基が挙げられる。

【0030】

【化7】



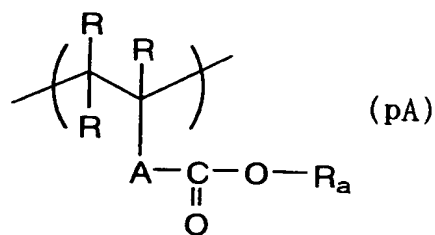
【0031】

ここで、 $R_{11} \sim R_{25}$ ならびに Z は、それぞれ前記定義に同じである。

上記樹脂において、一般式 (pI) ~ (pVI) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (pA) で示される繰り返し単位が好ましい。

【0032】

【化8】



【0033】

ここで、 R は、水素原子、ハロゲン原子又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なってもよい。

A は、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、

又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

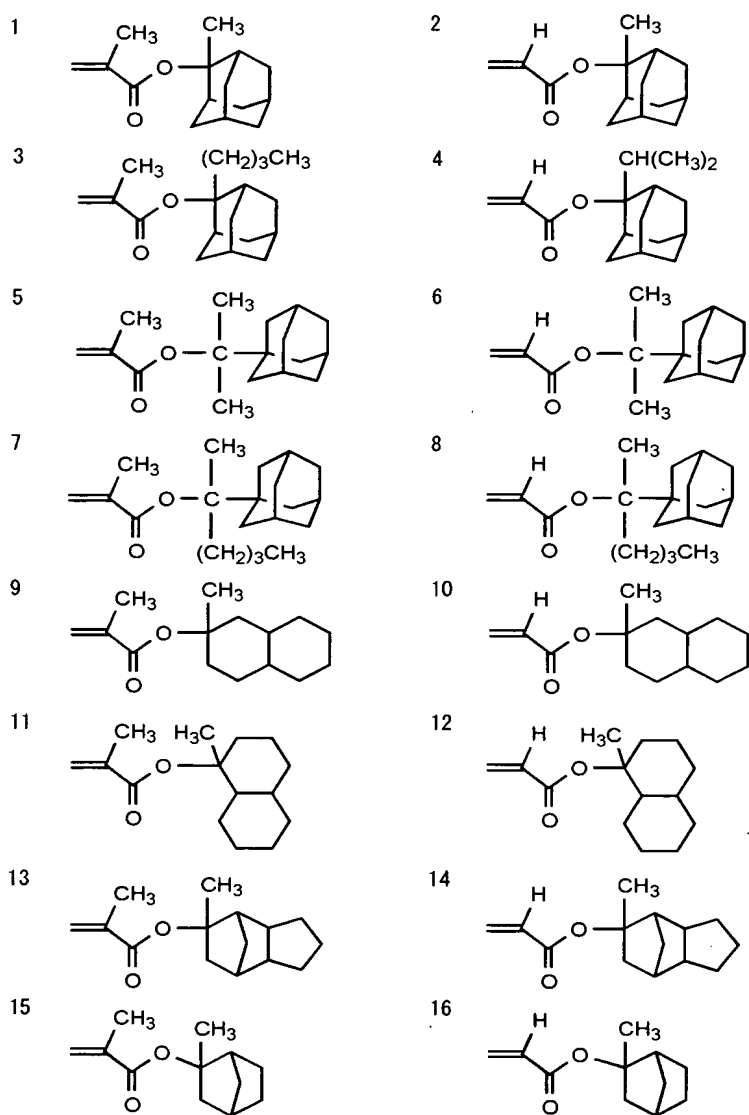
R a は、上記式 (p I) ~ (p VI) のいずれかの基を表す。

【0034】

以下、一般式 (p A) で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

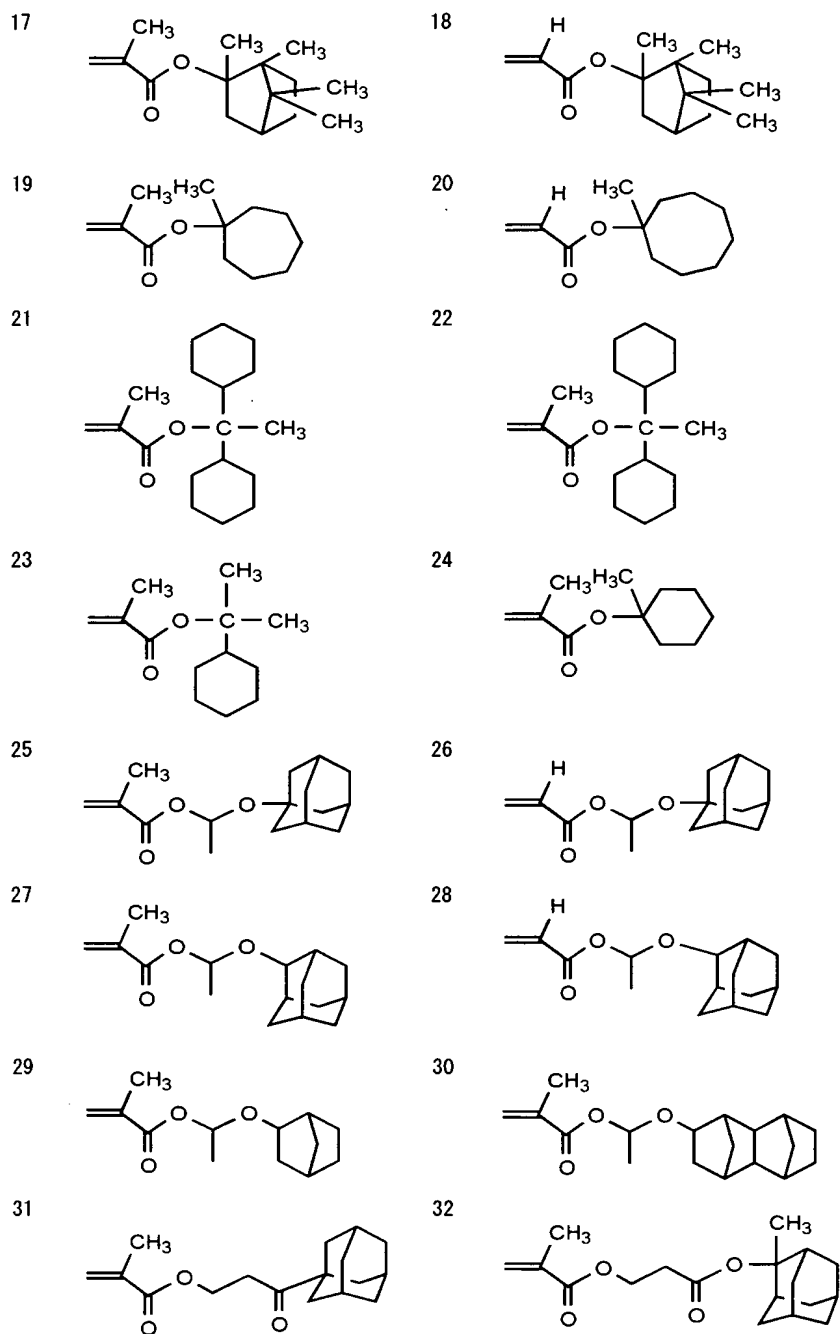
【0035】

【化9】



【0036】

【化10】



【0037】

酸分解性樹脂は、上記モノマー 1～4、32 によって形成される繰り返し単位のような 2-アルキル-2-アダマンチル基によって保護されたアルカリ可溶基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

酸分解性樹脂は、上記モノマー 5～8 によって形成される繰り返し単位のような 1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基によって保護されたアルカリ可溶基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

【0038】

本発明に係わる樹脂は、アルカリに対して不溶性或いは難溶性であり、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を含有する。

酸分解性基は、前記一般式 (p I) ～一般式 (p VI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも 1 種の繰り返し単位に含有することができる。

【0039】

酸分解性基の構造としては、 $-C(=O)-X_1-R_0$ で表される。

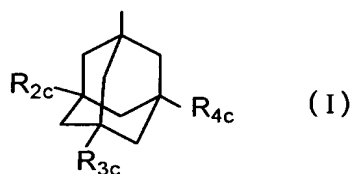
式中、 R_0 としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基等の 3 級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の 1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。 X_1 は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 又は $-NHSO_2NH-$ を表す。

【0040】

酸分解性樹脂は、更に、下記一般式 (I) で表される基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

【0041】

【化 1 1】



【0042】

一般式 (I) 中、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。

【0043】

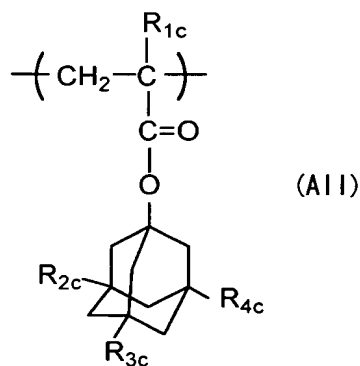
一般式 (I) で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

【0044】

一般式 (I) で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (AII) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0045】

【化 1 2】



【0046】

一般式 (AII) 中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

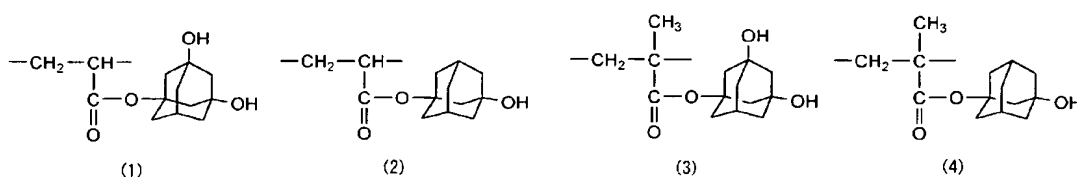
$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。

【0047】

以下に、一般式 (AII) で表される構造を有する繰り返し単位の具体例を挙げ
るが、これらに限定されるものではない。

【0048】

【化13】

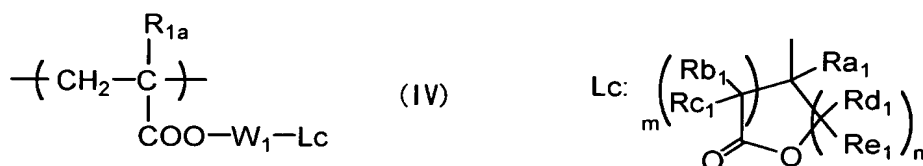


【0049】

酸分解性樹脂は、更に下記一般式 (IV) で表されるラクトン構造を有する繰り
返し単位を含有することができる。

【0050】

【化14】



【0051】

一般式 (IV) 中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

W_1 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R_{a1} , R_{b1} , R_{c1} , R_{d1} , R_{e1} は各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 m , n は各々独立に0～3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

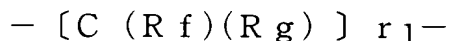
【0052】

R_{a1} ～ R_{e1} の炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、

t-ブチル基等を挙げることができる。

【0053】

一般式 (IV) において、 W_1 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 R_f 、 R_g は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1～4 のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r_1 は 1～10 の整数である。

【0054】

上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。

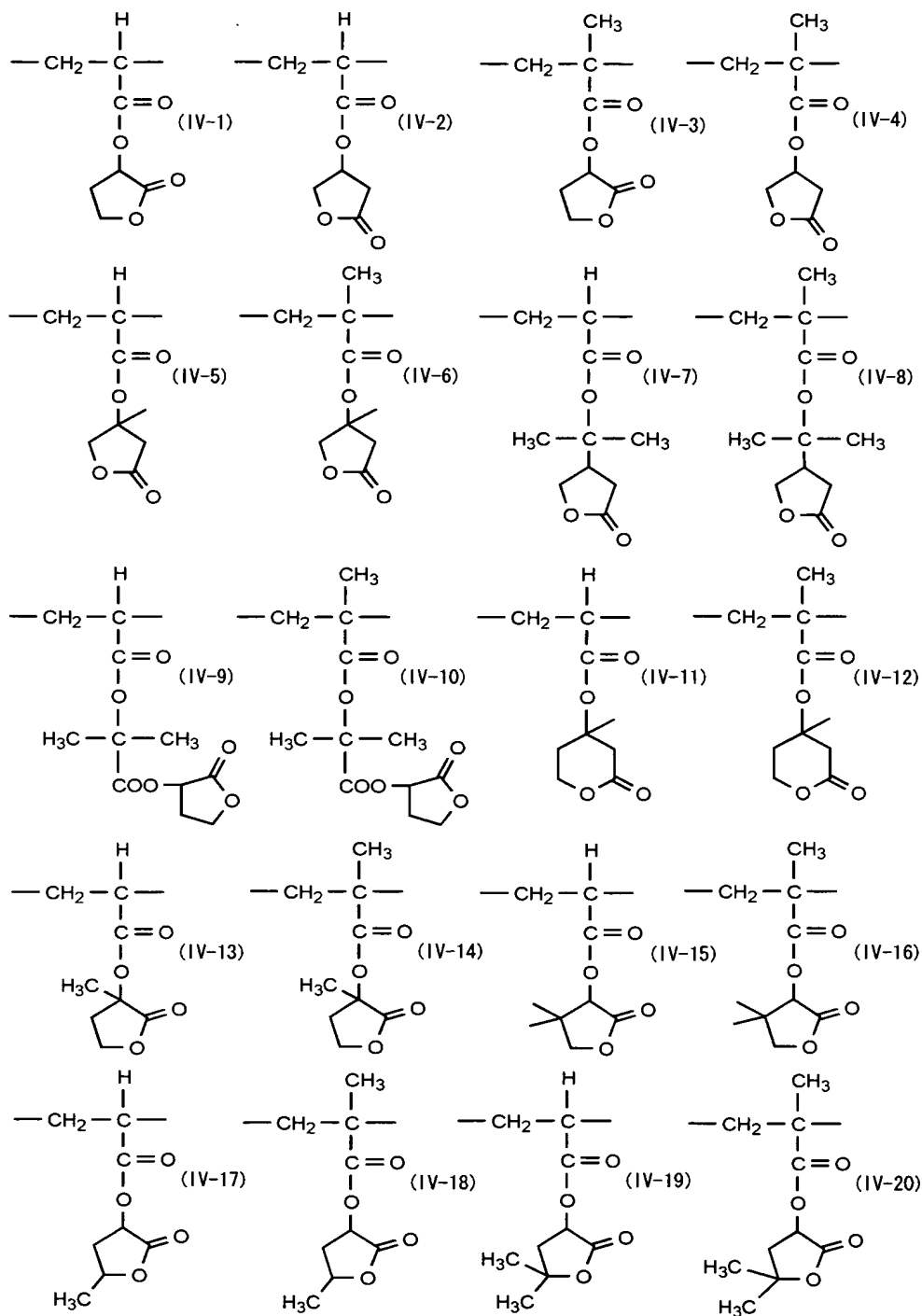
ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1～4 のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0055】

以下、一般式 (IV) で示される繰り返し単位 of 具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

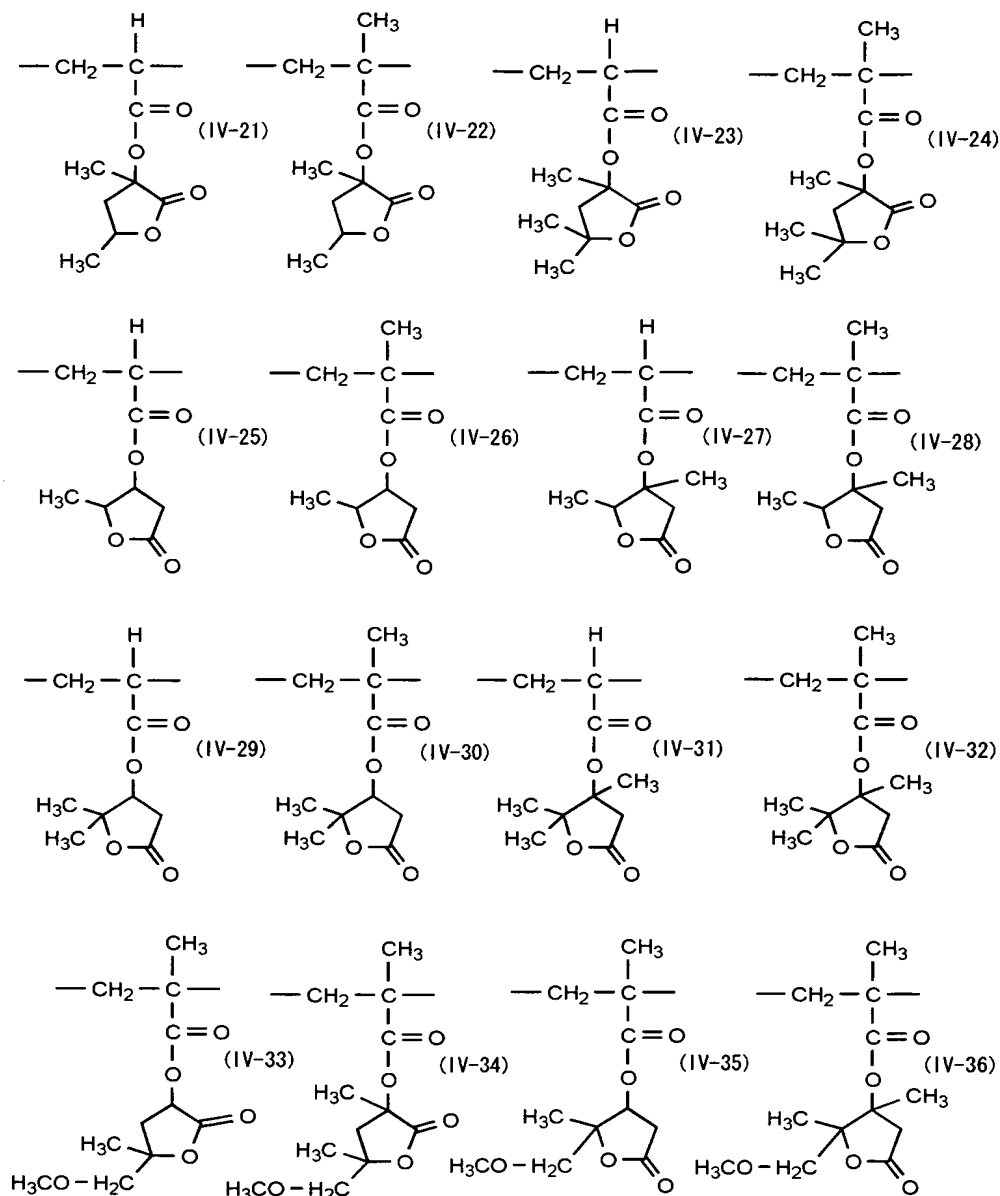
【0056】

【化15】



【0057】

【化 16】



【0058】

上記一般式 (IV) の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から (IV-17) ~ (IV-36) が好ましい。

更に一般式 (IV) の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点から アクリレート構造を有するものが好ましい。

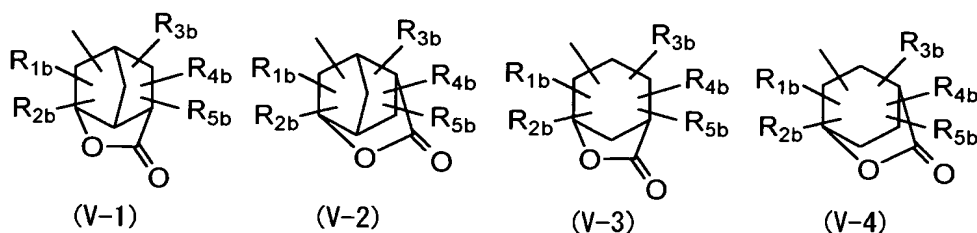
【0059】

また、下記一般式 (V-1) ~ (V-4) のいずれかで表される基を有する繰

り返し単位を含有しても良い。

【0060】

【化17】



【0061】

一般式 (V-1) ~ (V-4) において、R_{1b} ~ R_{5b} は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R_{1b} ~ R_{5b} の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【0062】

一般式 (V-1) ~ (V-4) において、R_{1b} ~ R_{5b} におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。

直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 12 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

R_{1b} ~ R_{5b} におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数 3 ~ 8 個のものが好ましい。

R_{1b} ~ R_{5b} におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数 2 ~ 6 個のものが好ましい。

また、R_{1b} ~ R_{5b} の内の 2 つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の 3 ~ 8 員環が挙げられる。

なお、一般式 (V-1) ~ (V-4) における $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

【0063】

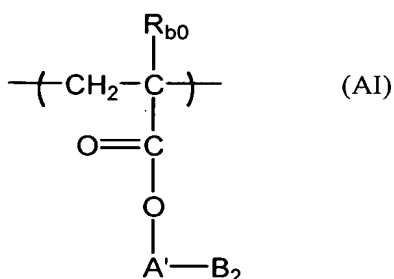
また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数 2 ~ 5 のアシル基、炭素数 2 ~ 5 のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0064】

一般式 (V-1) ~ (V-4) で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (A I) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0065】

【化 18】



【0066】

一般式 (A I) 中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式 (V-1) ~ (V-4) における R_{1b} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 R_{b0} は水素原子が好ましい。

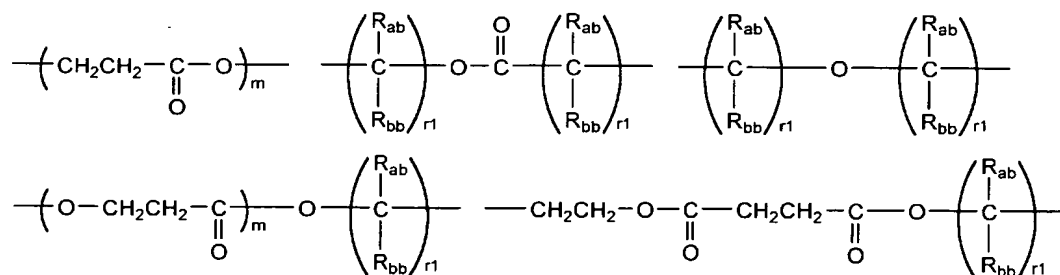
A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又

はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。

B₂は、一般式 (V-1) ~ (V-4) のうちのいずれかで示される基を表す。A' において、該組み合わせた 2 価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【0067】

【化19】



【0068】

上記式において、R_{ab}、R_{bb}は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を挙げることができる。

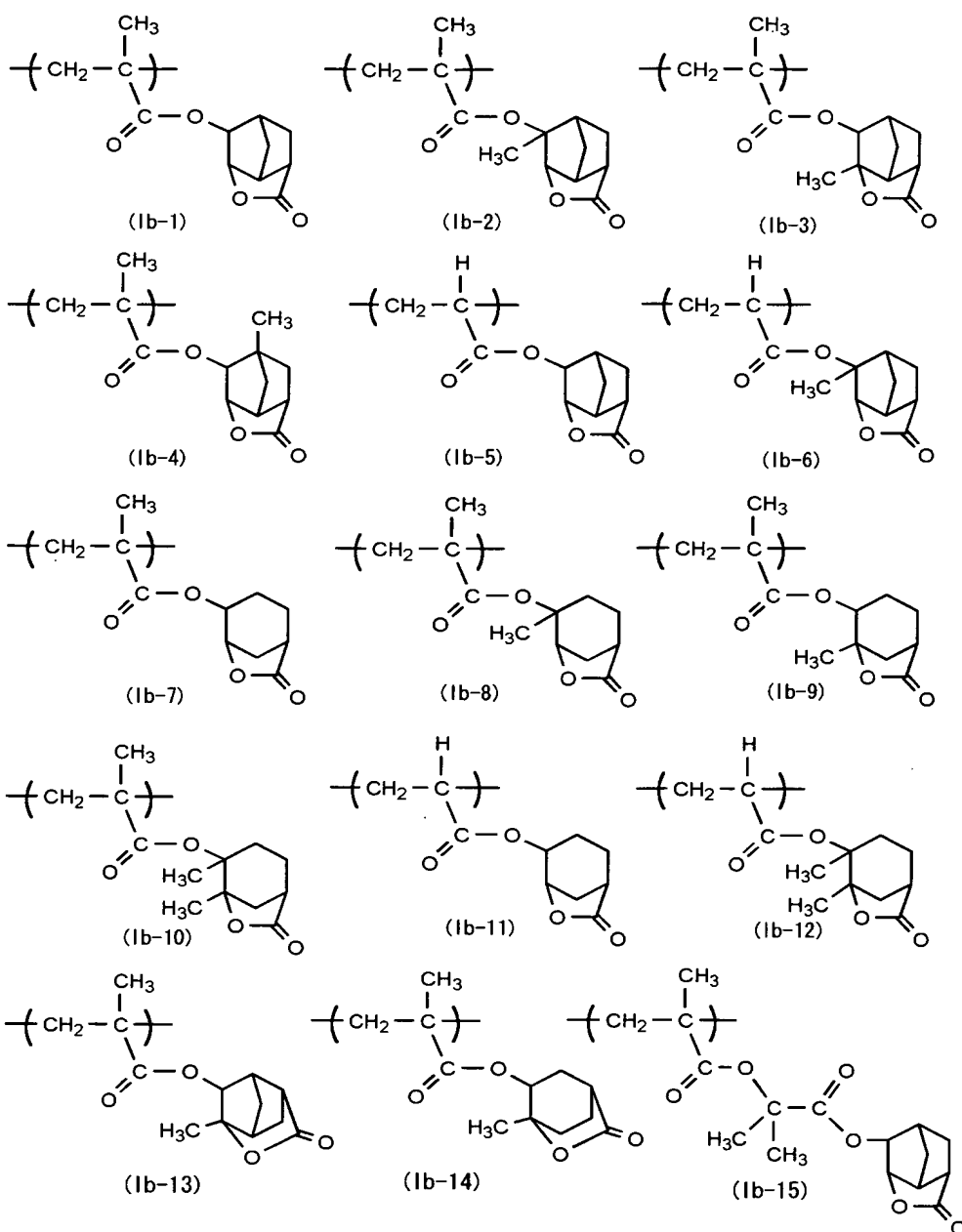
アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、碘素原子等を挙げることができる。r₁は 1 ~ 10 の整数、好ましくは 1 ~ 4 の整数を表す。mは 1 ~ 3 の整数、好ましくは 1 又は 2 を表す。

【0069】

以下に、一般式 (A I) で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

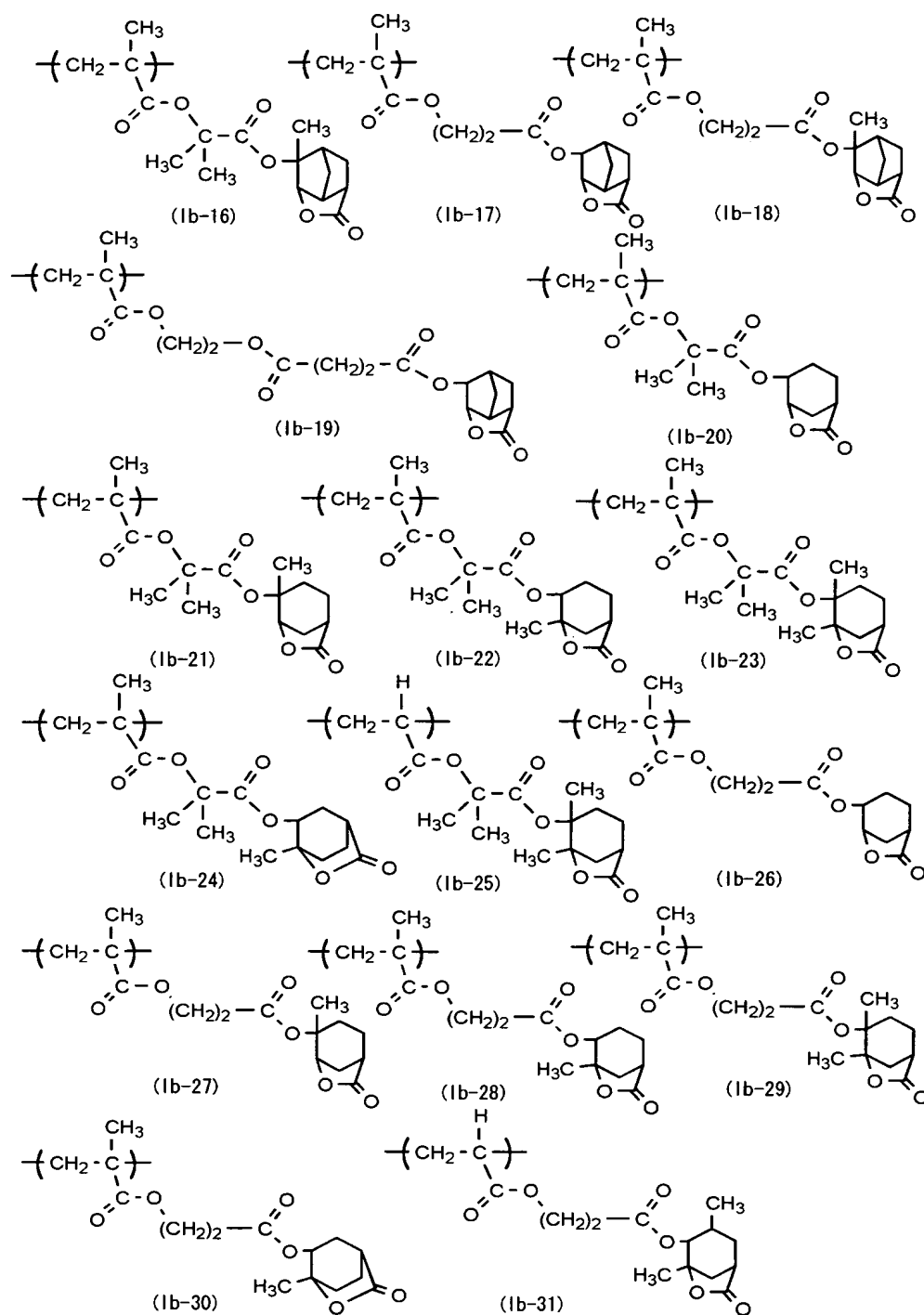
【0070】

【化 20】



【0071】

【化 21】

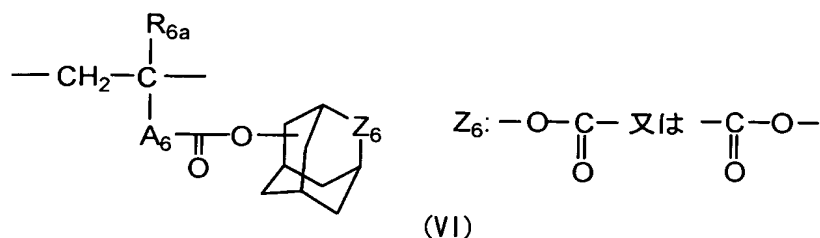


【0072】

また、本発明の酸分解性樹脂は、更に下記一般式 (VI) で表される繰り返し単位を含有することができる。

【0073】

【化 2 2】



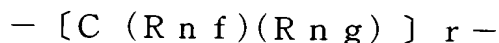
【0074】

一般式 (VI) において、 A_6 は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R_{6a} は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

【0075】

一般式 (VI) において、 A_6 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 R_{nf} 、 R_{ng} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r は1～10の整数である。

一般式 (VI) において、 A_6 のシクロアルキレン基としては、炭素数3から10個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

【0076】

Z₆を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1～5)、アシル基(例えば、ホルミル基、ベンゾイル基)、アシロキシ基(例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキル基(好ましくは炭素数1～4)、カルボキシ基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモイル基(-CONHSO₂CH₃等)が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4)等で置換されていてもよい。

【0077】

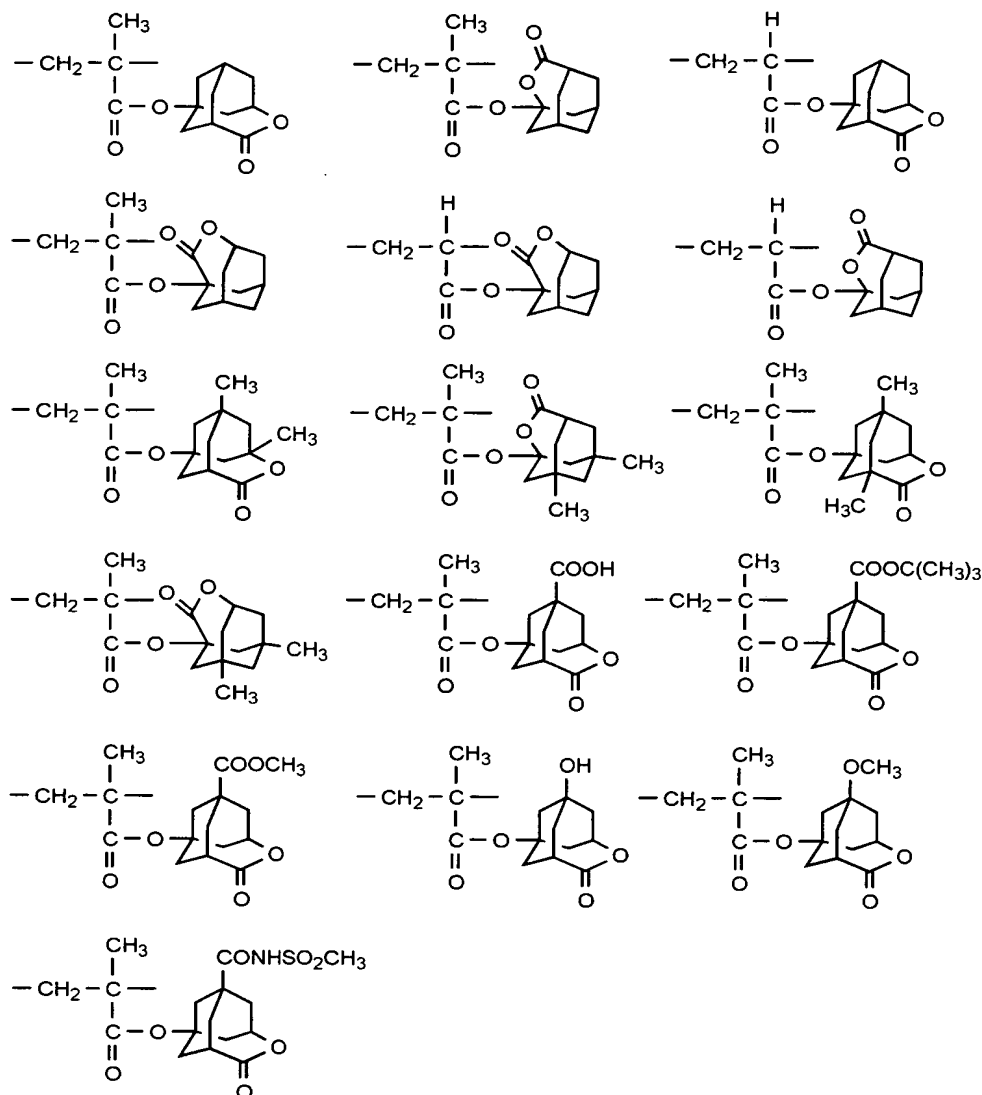
一般式(VI)において、A₆に結合しているエステル基の酸素原子は、Z₆を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

【0078】

以下に、一般式(VI)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0079】

【化 23】



【0080】

(A) 成分である酸分解性樹脂は、上記の繰り返し単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し単位を含有することができる。

【0081】

このような繰り返し単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性（ガラス転移点）、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、
- (5) 未露光部の基板への密着性、
- (6) ドライエッチング耐性、

等の微調整が可能となる。

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0082】

具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

アクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルアクリレート）：

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノオクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

【0083】

メタクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルメタアクリレート）：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、

シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

【0084】

アクリルアミド類:

アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。）、N, N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等。

【0085】

メタクリルアミド類:

メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある）、N, N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等。

【0086】

アリル化合物:

アリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等）、アリルオキシエタノール等。

【0087】

ビニルエーテル類:

アルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【0088】

ビニルエステル類:

ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等。

【0089】

イタコン酸ジアルキル類:

イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。

フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類; ジブチルフマレート等。

【0090】

その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0091】

その他にも、上記種々の繰返し単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0092】

酸分解性樹脂において、各繰返し単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレ

ジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0093】

酸分解性樹脂中、一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中 30 ~ 70 モル% が好ましく、より好ましくは 35 ~ 65 モル%、更に好ましくは 40 ~ 60 モル% である。

【0094】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位のモル数に対して 99 モル% 以下が好ましく、より好ましくは 90 モル% 以下、さらに好ましくは 80 モル% 以下である。

本発明の組成物が Ar F 露光用であるとき、Ar F 光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

【0095】

酸分解性樹脂中、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中 15 ~ 50 モル% が好ましく、20 ~ 40 モル% がより好ましい。

【0096】

本発明に用いる (A) 酸分解性樹脂は、常法に従って (例えばラジカル重合) 合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤 (アゾ系開始剤、パーオキサイドなど) を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体

あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。

反応の濃度は20重量%以上であり、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上である。反応温度は10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは50～100℃である。

【0097】

上記具体例で表される繰り返し構造単位は、各々1種で使用してもよいし、複数を混合して用いてもよい。

また、本発明において、(A)樹脂は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

【0098】

本発明に係る(A)樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、1,000～200,000であり、更に好ましくは3,000～20,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

分子量分布は1～10であり、好ましくは1～5、更に好ましくは1～4の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

【0099】

本発明のポジ型レジスト組成物において、本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40～99.99質量%が好ましく、より好ましくは50～99.97質量%である。

【0100】

〔2〕(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明の組成物は、成分(B)として活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)を含有する。

そのような光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用

されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0101】

たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、*o*-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

【0102】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0103】

さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0104】

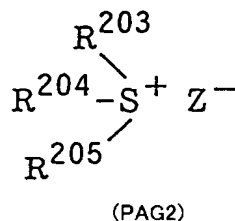
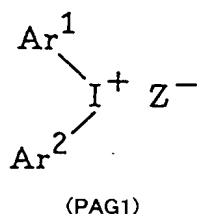
上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、有効に用いられるものについて以下に説明する。

【0105】

(1) 下記の一般式(PAG1)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG2)で表されるスルホニウム塩。

【0106】

【化 2 4】



【0107】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0108】

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数 6～14 のアリール基、炭素数 1～8 のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。

好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数 1～8 のアルコキシ基、炭素数 1～8 のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数 1～8 のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基である。

【0109】

Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0110】

また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの 2 つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合

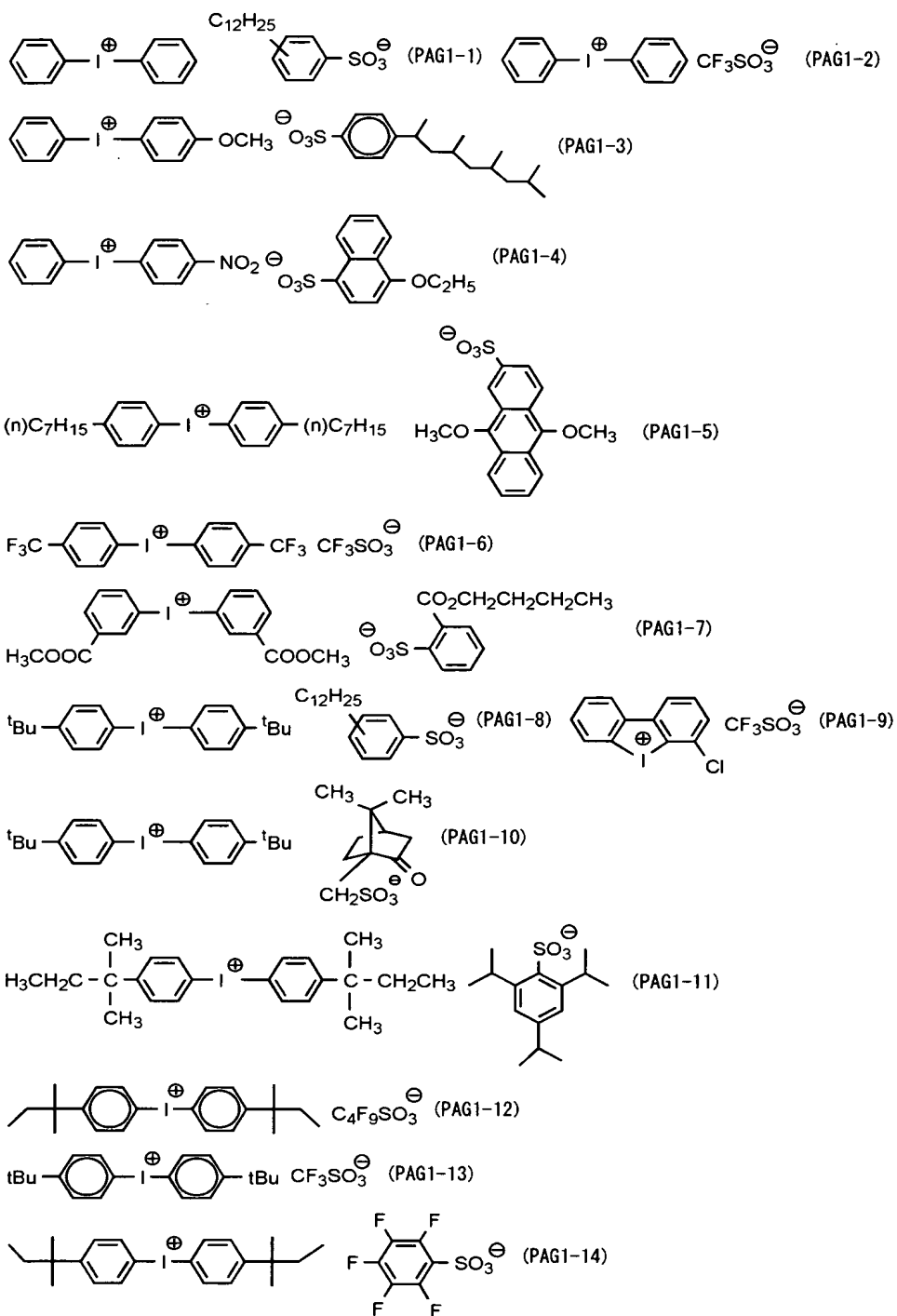
又は置換基を介して結合してもよい。

【 0 1 1 1 】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

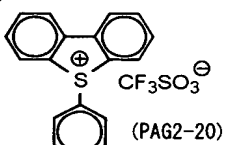
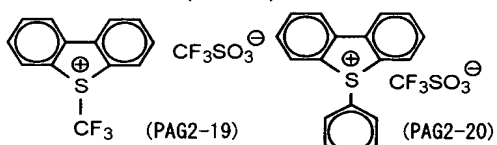
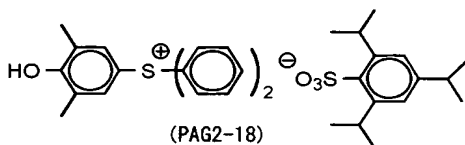
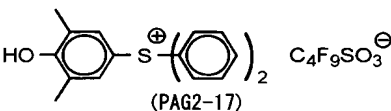
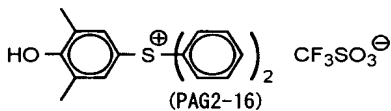
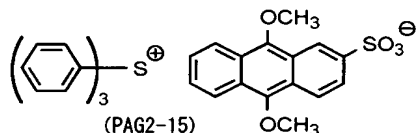
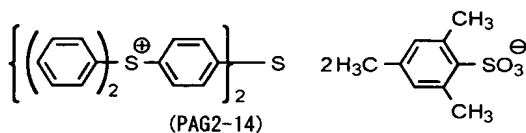
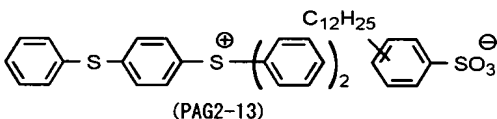
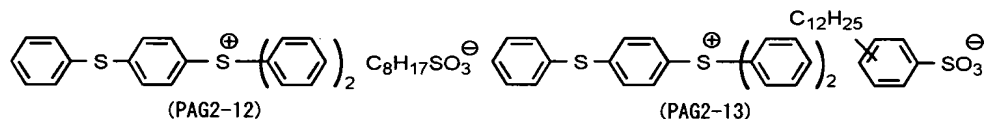
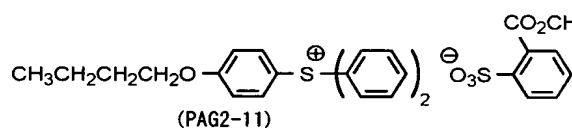
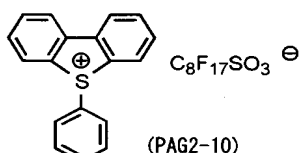
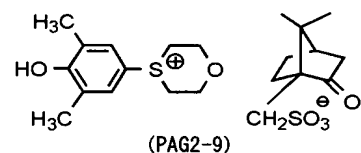
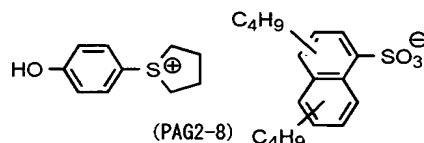
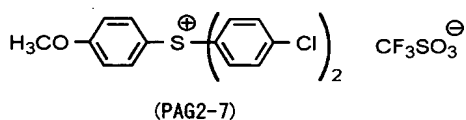
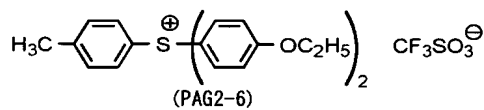
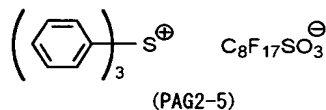
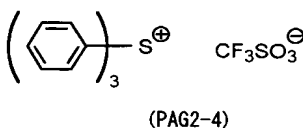
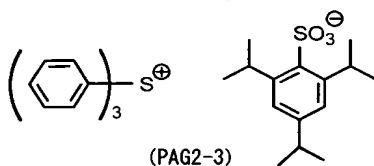
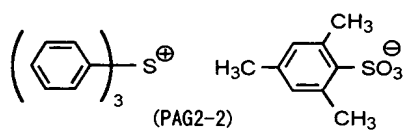
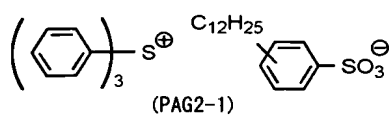
【 0 1 1 2 】

【化 2 5】



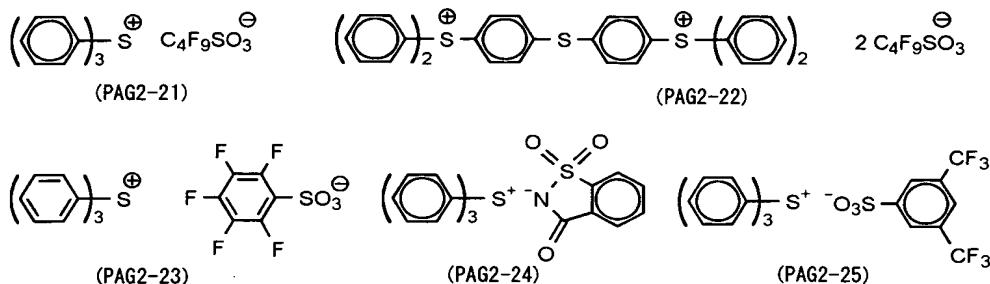
【0 1 1 3】

【化 26】



【0114】

【化 27】



【0115】

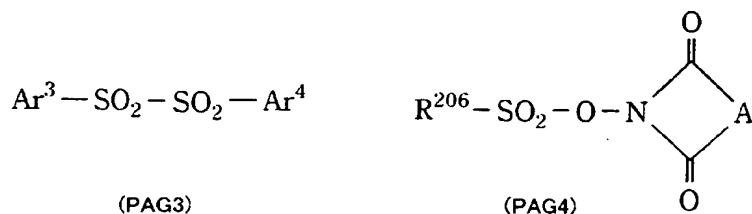
一般式 (PAG1)、(PAG2) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0116】

(2) 下記一般式 (PAG3) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG4) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0117】

【化 28】



【0118】

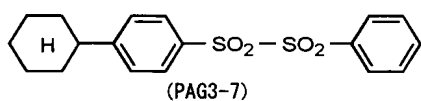
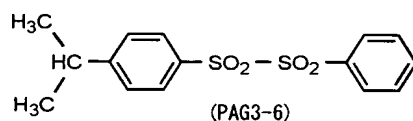
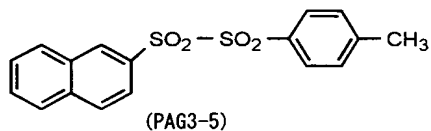
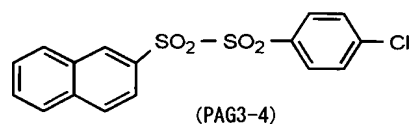
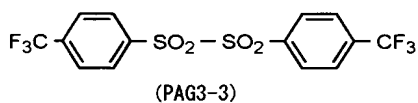
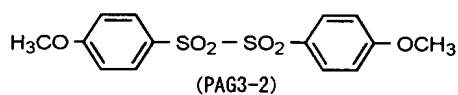
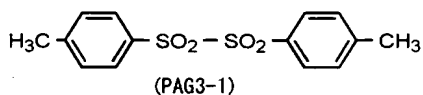
式中、Ar³、Ar⁴は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。

R²⁰⁶は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

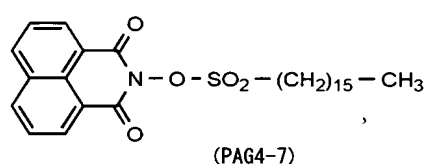
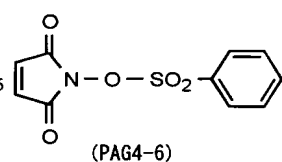
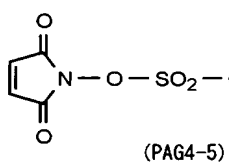
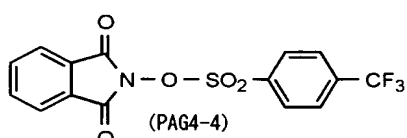
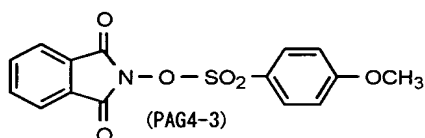
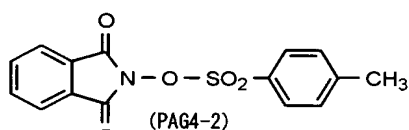
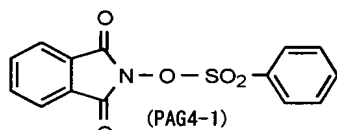
【0119】

【化29】



【0120】

【化30】

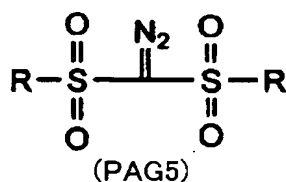


【0121】

(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0122】

【化31】



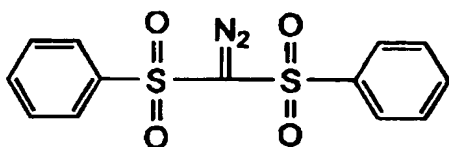
【0123】

ここでRは、直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

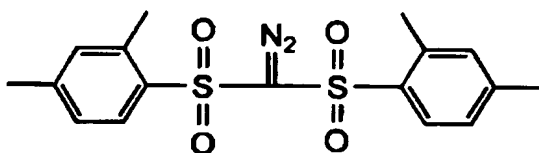
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0124】

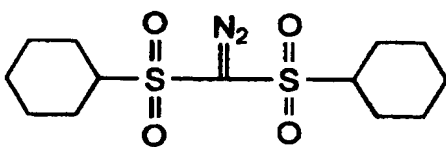
【化32】



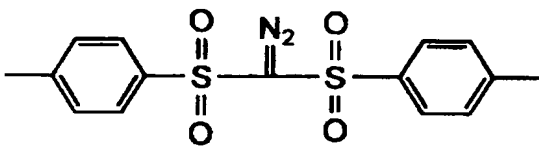
(PAG5-1)



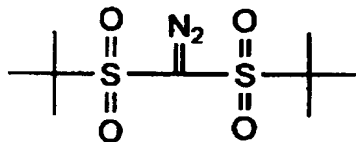
(PAG5-2)



(PAG5-3)



(PAG5-4)



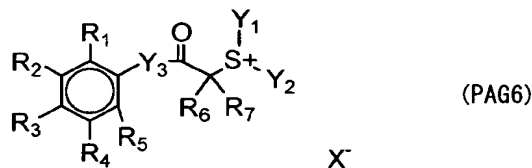
(PAG5-5)

【0125】

また、上記化合物の他に、下記一般式 (PAG6) で表される化合物も本発明の成分 (A) の酸発生剤として有効に用いられる。

【0126】

【化33】



【0127】

式 (PAG6) 中、

$R_1 \sim R_5$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも2つ以上が結合して環構造を形成してもよい。

R_6 及び R_7 は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基を表す。

Y_1 及び Y_2 は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、 Y_1 と Y_2 とが結合して環を形成してもよい。

Y_3 は、単結合または2価の連結基を表す。

X^- は、非求核性アニオンを表す。

R_1 から R_5 の少なくとも1つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環を形成してもよいし、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと R_6 又は R_7 の少なくとも1つが結合して環を形成してもよい。

R_1 から R_7 のいずれか、若しくは、 Y_1 又は Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式 (PAG6) の構造を2つ以上有していてもよい。

【0128】

$R_1 \sim R_7$ のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数1～5のアルキル基であり、無置換のアルキル基としては、例えば、メ

チル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

R₁~R₅のアルコキシ基及びアルキルオキシカルボニル基におけるアルコキシ基は、置換あるいは無置換のアルコキシ基であり、好ましくは炭素数1~5のアルコキシ基であり、無置換のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

R₁~R₇、Y₁、Y₂のアリール基は、置換あるいは無置換のアリール基であり、好ましくは炭素数6~14のアリール基であり、無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

R₁~R₅のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0129】

Y₁及びY₂のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数1~30のアルキル基である。無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、及びシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等の環状のアルキル基を挙げることができる。

【0130】

Y₁及びY₂のアラルキル基は、置換あるいは無置換のアラルキル基であり、好ましくは炭素数7~12のアラルキル基であり、無置換のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等を挙げることができる。

【0131】

ヘテロ原子を含む芳香族基とは、例えば炭素数6~14のアリール基等の芳香族基に、ヘテロ原子、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を有する基を表す。

Y₁及びY₂のヘテロ原子を含む芳香族基としては、置換あるいは無置換のヘテロ原子を含む芳香族基であり、無置換のものとしては、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、インドール等の複素環式芳香族炭化水素基が挙げら

れる。

【0132】

Y_1 と Y_2 とは結合して、式(PAG6)中の S^+ とともに、環を形成してもよい。

この場合、 Y_1 と Y_2 とが結合して形成する基としては、例えば、炭素数4～10のアルキレン基、好ましくはブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、特に好ましくはブチレン基、ペンチレン基を挙げることができる。

また、 Y_1 と Y_2 と結合して、式(PAG6)中の S^+ とともに形成した環の中に、ヘテロ原子を含んでいても良い。

【0133】

上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アラルキル基の各々は、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）等で置換されていてもよい。更にアリール基、アラルキル基については、アルキル基（好ましくは炭素数1～5）で置換されていてもよい。

また、アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子が好ましい。

【0134】

Y_3 は、単結合または2価の連結基を表し、2価の連結基としては、置換していてもよいアルキレン基、アルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR-$ （Rは、水素、アルキル基、アシル基である。）、及びこれらのうち2つ以上を含んでもよい連結基が好ましい。

【0135】

X^- の非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン等を挙げることができる。

非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。

スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

カルボン酸アニオンとしては、例えば、アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0136】

アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基としては、好ましくは炭素数 1～30 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基としては、好ましくは炭素数 6～14 のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0137】

上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおけるアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。

置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0138】

ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、弗素原子、沃素原子等を挙げることができる。

アルキル基としては、例えば、好ましくは炭素数 1～15 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。

アルコキシ基としては、例えば、好ましくは炭素数 1～5 のアルコキシ基、例

えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

アルキルチオ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～15のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ウンデシルチオ基、ドデシルチオ基、トリデシルチオ基、テトラデシルチオ基、ペンタデシルチオ基、ヘキサデシルチオ基、ヘプタデシルチオ基、オクタデシルチオ基、ノナデシルチオ基、エイコシルチオ基等を挙げることができる。尚、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基は、更にハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)で置換されていてもよい。

【0139】

アルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基としては、アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基と同様のものを挙げることができる。

アリールカルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基と同様のものを挙げることができる。

アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0140】

上記アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、アリール基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アリールスルホン酸アニオンにおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0141】

その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

【0142】

本発明の式 (PAG 6) に示す化合物は、 R_1 から R_5 の少なくとも 1 つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環が形成してもよいし、 R_1 から R_5 の少なくとも 1 つと R_6 又は R_7 の少なくとも 1 つが結合して環が形成してもよい。式 (PAG 6) に示す化合物は、環を形成することにより、立体構造が固定され、光分解能が向上する。

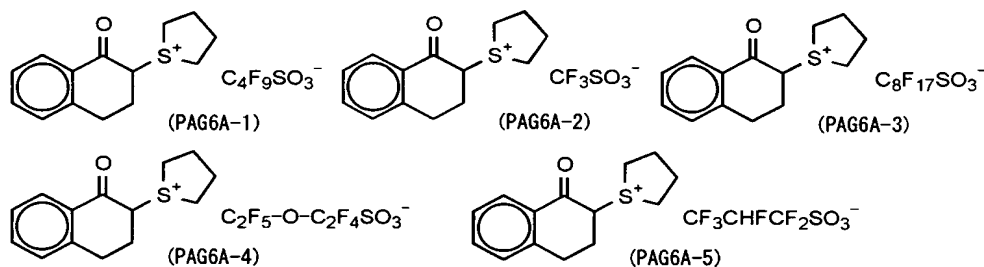
また、 R_1 から R_7 のいずれか、若しくは、 Y_1 又は Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式 (PAG 6) の構造を 2 つ以上有していてもよい。

【0143】

以下に、上記式 (PAG 6) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

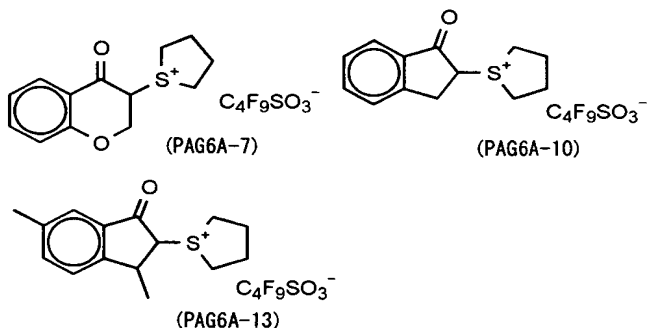
【0144】

【化34】



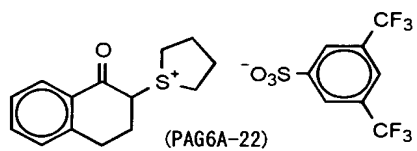
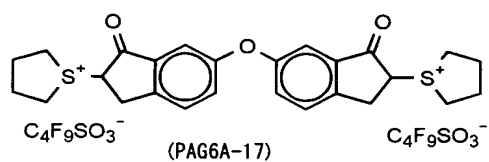
【0145】

【化35】



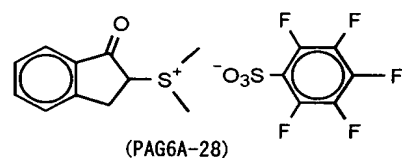
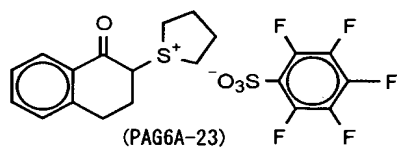
【0146】

【化 3 6】



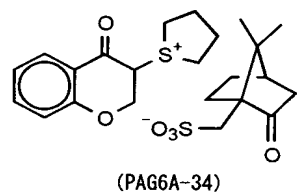
【0 1 4 7】

【化 3 7】



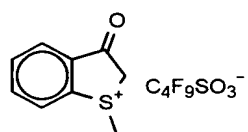
【0 1 4 8】

【化 3 8】

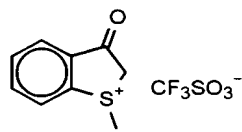


【0 1 4 9】

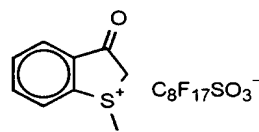
【化 3 9】



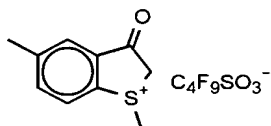
(PAG6B-1)



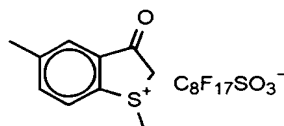
(PAG6B-2)



(PAG6B-3)



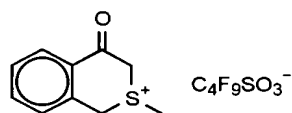
(PAG6B-4)



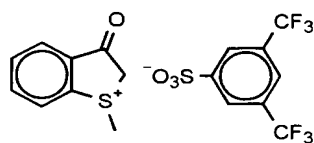
(PAG6B-6)

【 0 1 5 0】

【化 4 0】



(PAG6B-10)



(PAG6B-14)

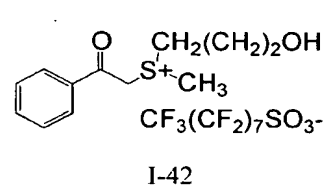
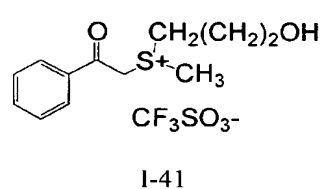
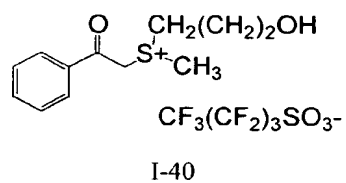
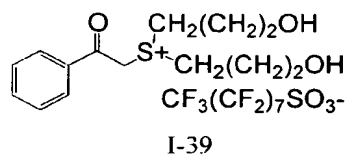
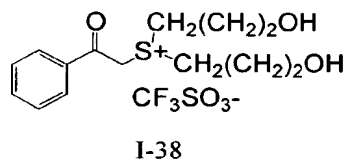
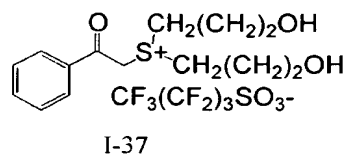
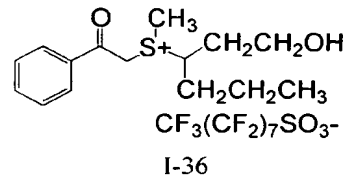
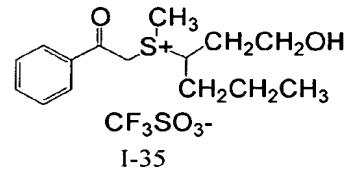
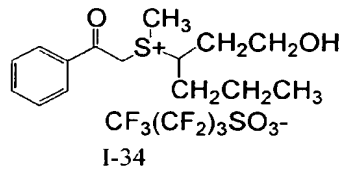
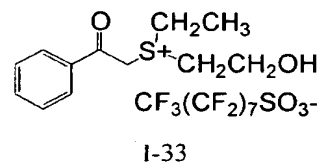
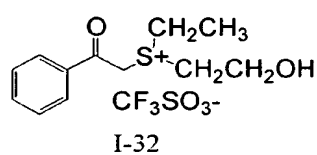
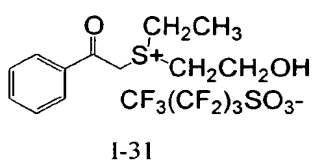
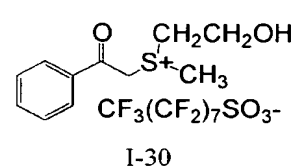
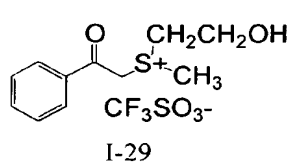
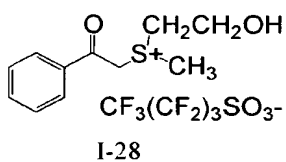
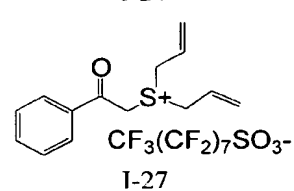
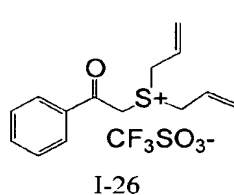
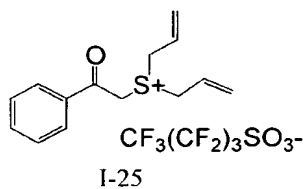
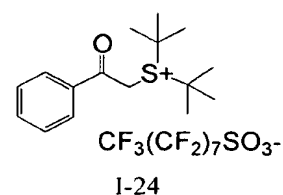
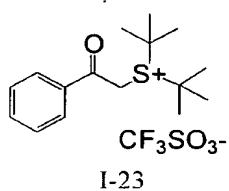
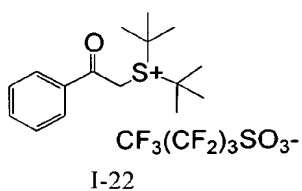
【 0 1 5 1】

I-1



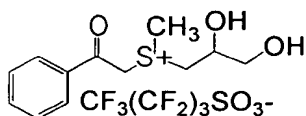
出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 8 6 2 2

【化 4 2】

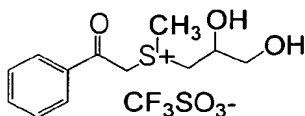


【 0 1 5 3 】

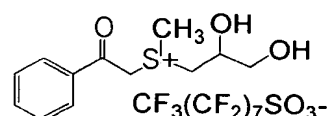
【化 4 3】



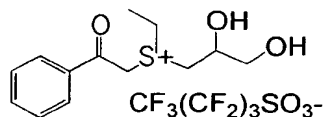
I-43



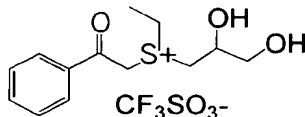
I-44



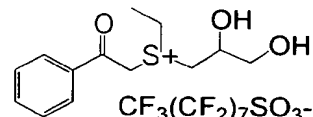
I-45



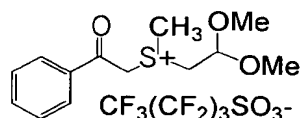
I-46



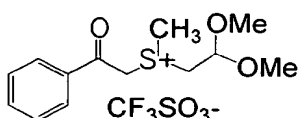
I-47



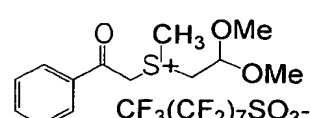
I-48



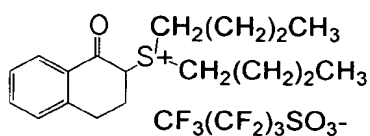
I-49



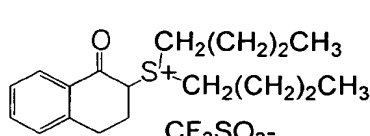
I-50



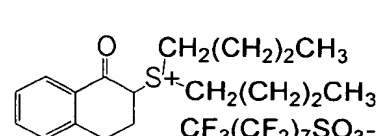
I-51



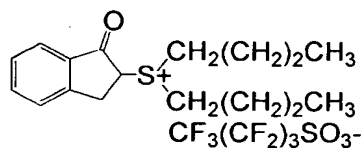
I-52



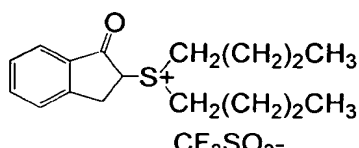
I-53



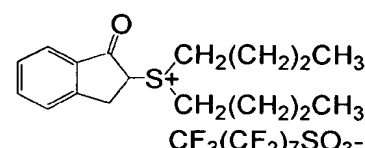
I-54



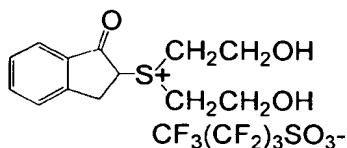
I-55



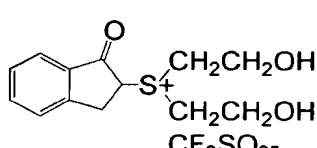
I-56



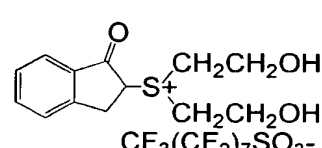
I-57



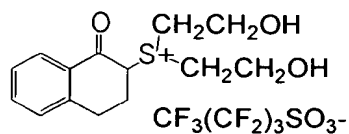
I-58



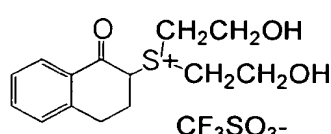
I-59



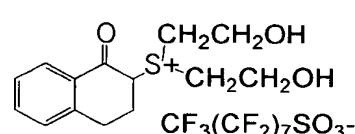
I-60



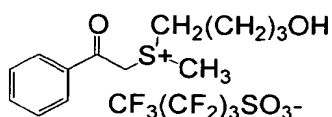
I-61



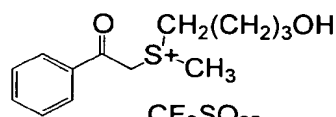
I-62



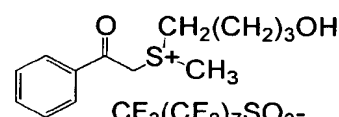
I-63



I-64



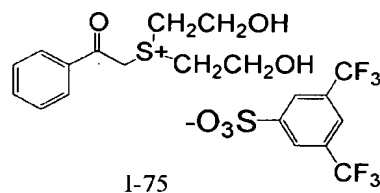
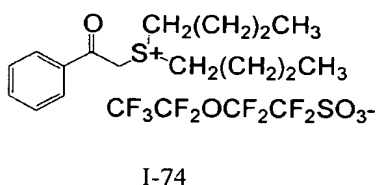
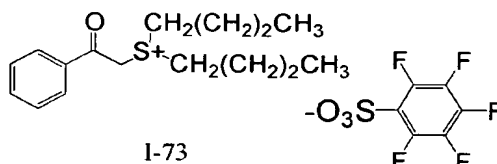
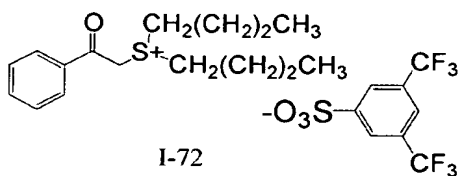
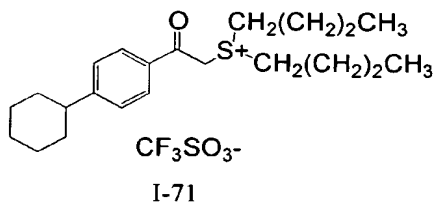
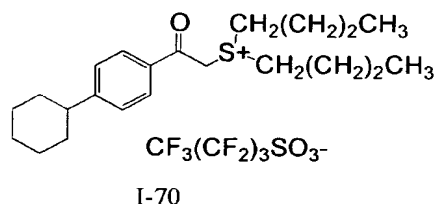
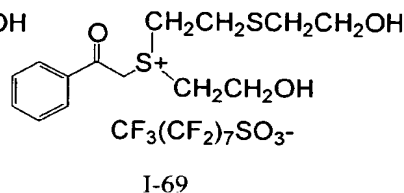
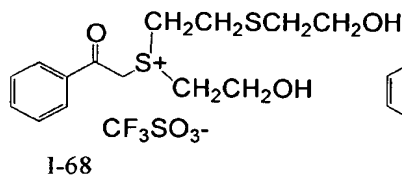
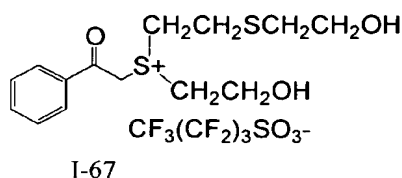
I-65



I-66

【 0 1 5 4 】

【化 4 4】



【0155】

本発明に於いては、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、前記一般式 (PAG 1) 又は (PAG 2) で表されるようなオニウム塩化合物と、それ以外の非オニウム塩化合物とを併用することが好ましい。

本発明に於いては、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、波長 193 nm の露光に対する透過率が異なる 2 種以上の化合物を併用することが好ましい。

本発明に於いては、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、活性光線又は放射線の照射により発生する酸の炭素鎖長が異なる 2 種以上の化合物を併用することが好ましい。

本発明に於いては、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、活性光線又は放射線の照射により発生する酸の強度が異なる 2 種以上

の化合物を併用することが好ましい。

【0156】

上記一般式 (PAG 6) で表される酸発生剤の具体例において、(PAG 6 A-1) ~ (PAG 6 A-30) 及び (PAG 6 B-1) ~ (PAG 6 B-12) がより好ましい。

【0157】

(B) 成分の化合物は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

【0158】

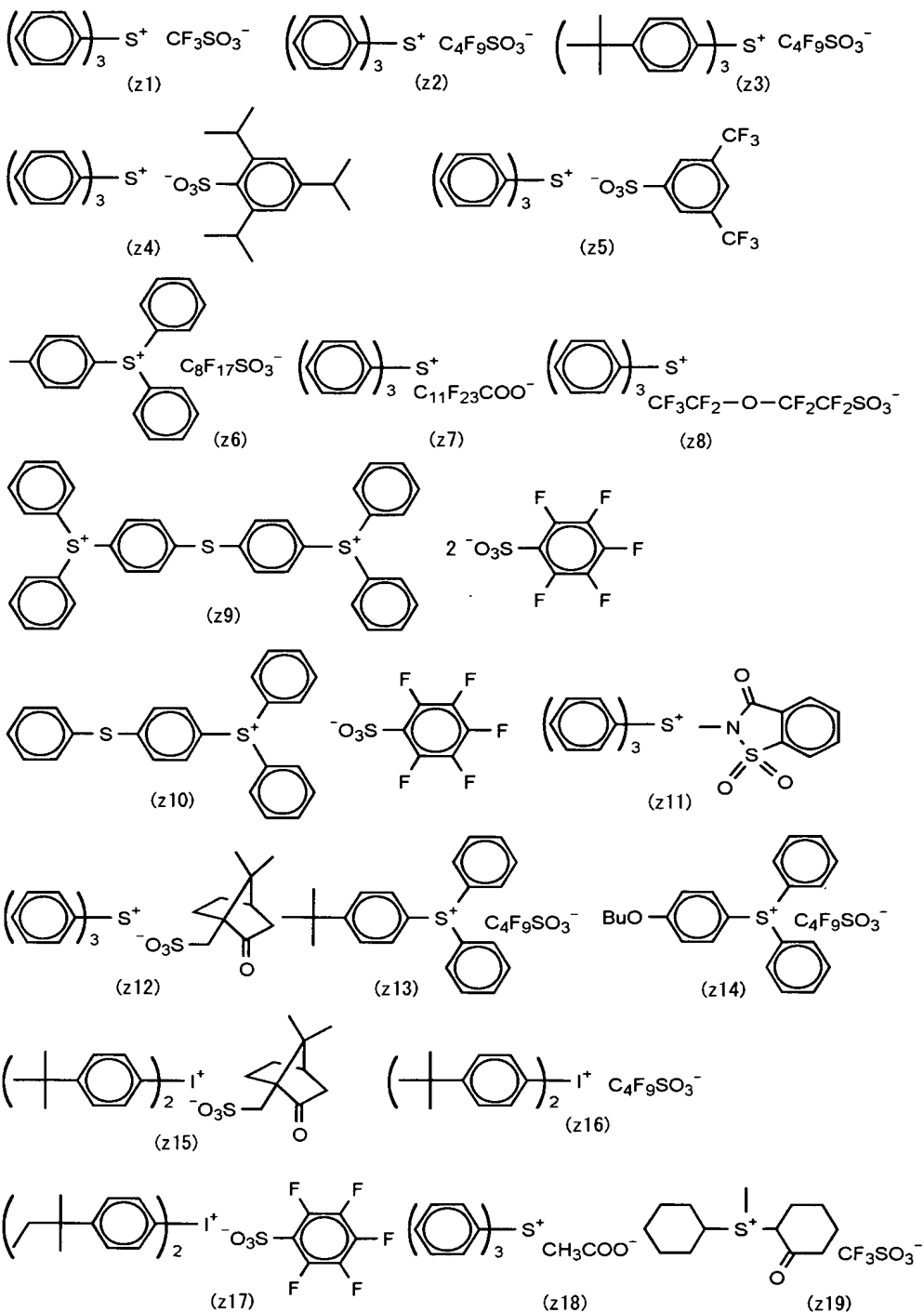
(B) 成分の化合物の本発明のポジ型レジスト組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0.1 ~ 20 質量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 20 質量%、更に好ましくは 1 ~ 15 質量% である。

【0159】

本発明に使用される (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の中で、好ましいものの例を以下に挙げる。

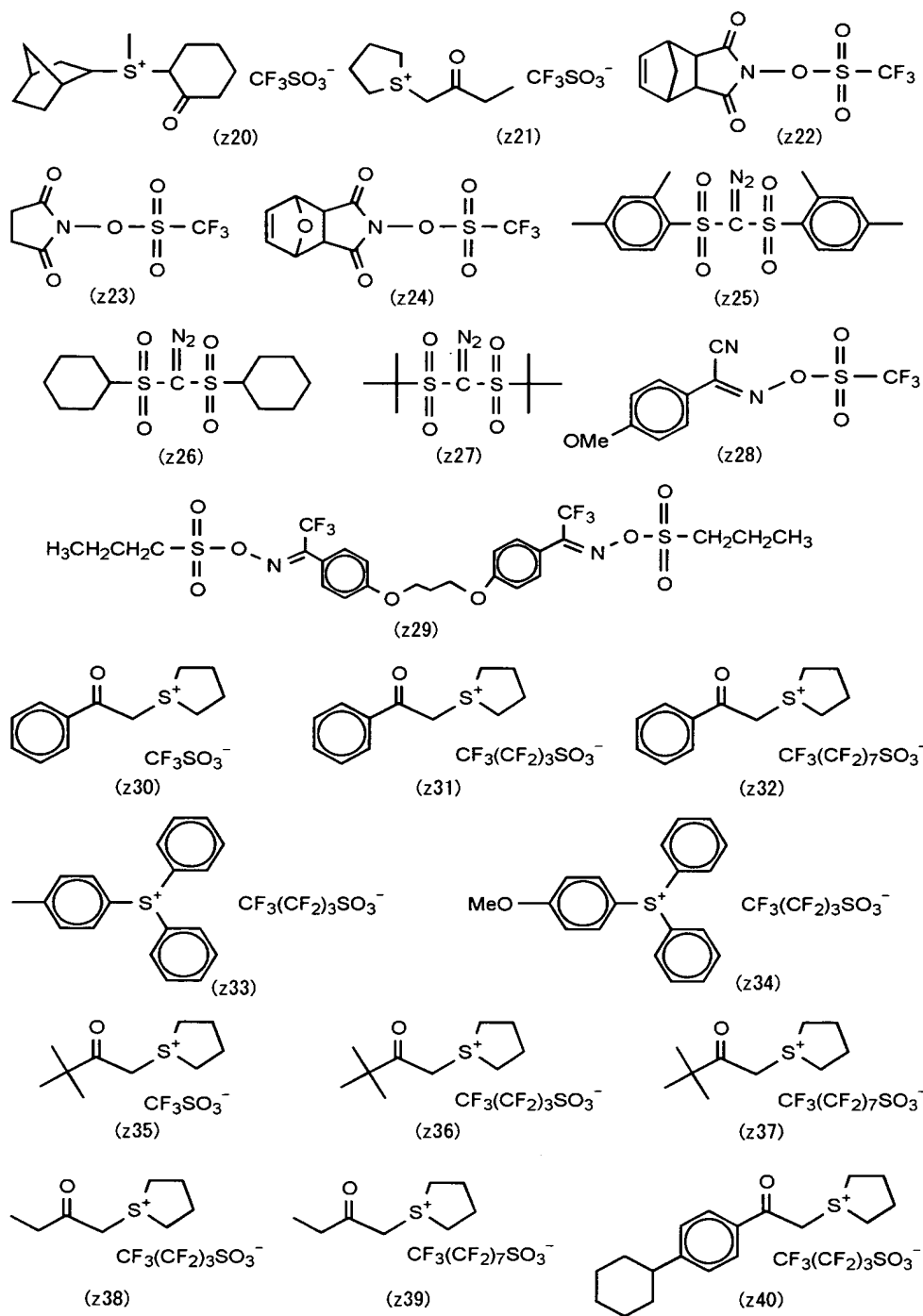
【0160】

【化 4 5】



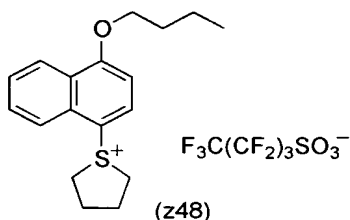
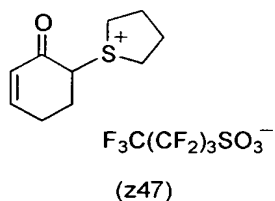
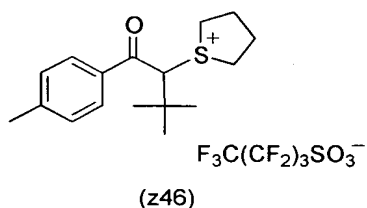
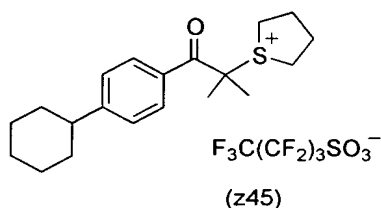
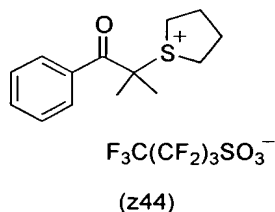
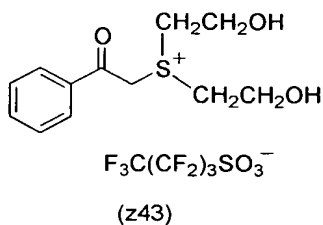
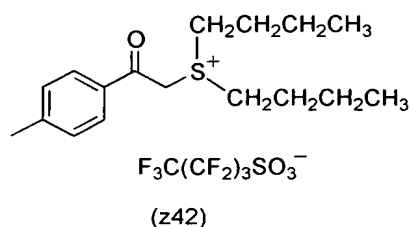
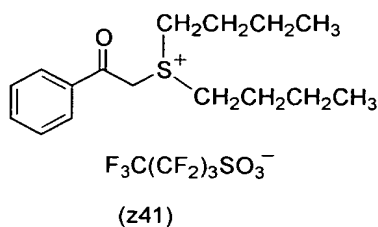
【 0 1 6 1 】

【化 4 6】



【0 1 6 2】

【化 4 7】



【0163】

光酸発生剤は、z 2 ~ z 3、z 13 ~ z 14、z 16、z 31、z 33 ~ z 34、z 36、z 38、z 40 ~ z 48のような活性光線又は放射線の照射によりパーフルオロブタンスルホン酸を発生する化合物、z 6、z 32、z 37、z 39のような活性光線又は放射線の照射によりパーフルオロオクタンスルホン酸を発生する化合物が特に好ましい。

【0164】

〔3〕 (C) 溶媒

本発明のポジ型レジスト組成物は、(C) 溶媒として、アルコキシ基とアルコール性ヒドロキシル基とが少なくとも3つの炭素を挟んで連結されるアルコキシ

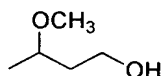
アルコールを含有する。

【0165】

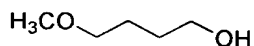
アルコキシ基とアルコール性ヒドロキシル基とが少なくとも3つの炭素を挟んで連結されるアルコキシアルコールとしては、例えば、以下のものを挙げることができる。

【0166】

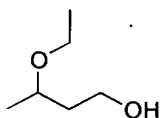
【化48】



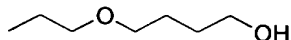
3-Methoxy-butan-1-o1



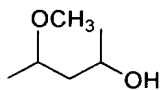
4-Methoxy-butan-1-o1



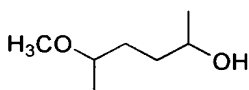
3-Ethoxy-butan-1-o1



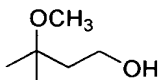
4-Propoxy-butan-1-o1



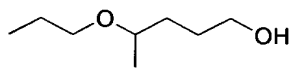
4-Methoxy-pentan-2-o1



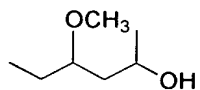
5-Methoxy-hexan-2-o1



3-Methoxy-3-methyl-butan-1-o1



4-Propoxy-pentan-1-o1



4-Methoxy-hexan-2-o1

【0167】

アルコキシアルコールは、アルコキシ基とアルコール性ヒドロキシル基とが3～10の炭素を挟んで連結されるアルコキシアルコールが好ましく、アルコキシ基とアルコール性ヒドロキシル基とが3～8の炭素を挟んで連結されるアルコキシアルコールがより好ましく、アルコキシ基とアルコール性ヒドロキシル基とが3～5の炭素を挟んで連結されるアルコキシアルコールが更に好ましい。

アルコキシアルコールは、少なくとも3つの炭素を挟んで連結され、且つ全炭

素数が 5 ～ 15 のものが好ましく、少なくとも 3 つの炭素を挟んで連結され、且つ全炭素数が 5 ～ 10 のものがより好ましく、少なくとも 3 つの炭素を挟んで連結され、且つ全炭素数が 5 ～ 8 のものが更に好ましい。

アルコキシアルコールは、少なくとも 3 つの炭素を挟んで連結され、且つ沸点が 120 ～ 220℃ のものが好ましく、少なくとも 3 つの炭素を挟んで連結され、且つ沸点が 130 ～ 200℃ のものがより好ましく、少なくとも 3 つの炭素を挟んで連結され、且つ沸点が 140 ～ 180℃ のものが更に好ましい。

アルコキシアルコールは、3-メトキシブタノールが特に好ましい。

【0168】

本発明に於いては、(C) 溶媒として、更に、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートを使用することが好ましい。

(C) 溶媒としてアルコキシアルコールとプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートを使用する場合に、アルコキシアルコールを 10 ～ 50 質量% 使用し、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートを 50 ～ 90 質量% 使用することが好ましい。

【0169】

プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノブチルエーテルプロピオネート等を挙げることができ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートがより好ましい。

【0170】

本発明に於いては、(C) 溶媒として他の有機溶剤を併用してもよい。

併用し得る他の有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 β -

メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸メチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン、N, N-ジメチルアセトアミド、シクロペンタノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどが挙げられ、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸メチルがより好ましい。

併用し得る他の有機溶剤は、(C) 溶媒中に40質量%以下とすることが好ましい。

【0171】

ポジ型レジスト組成物中の固形分濃度は、5～15質量%とすることが好ましく、7～11質量%とすることがより好ましい。

【0172】

〔4〕 (D) 含窒素塩基性化合物

次に本発明のポジ型レジスト組成物に好ましく使用することができる (D) 含窒素塩基性化合物について説明する。(D) 含窒素塩基性化合物としては、有機アミン、塩基性のアンモニウム塩、塩基性のスルホニウム塩などが用いられ、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよい。

これらの含窒素塩基性化合物の中でも、有機アミンが画像性能が優れる点で好ましい。

例えば特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-32

5496号、特表平7-508840号、USP5525453号、USP5629134号、USP5667938号等に記載の塩基性化合物を用いることができる。

【0173】

含窒素塩基性化合物としては、好ましくは、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピリジニウムp-トルエンスルホナート、2, 4, 6-トリメチルピリジニウムp-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウムp-トルエンスルホナート、及びテトラブチルアンモニウムラクテート、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。

これらの中でも、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の有機アミンが好ましい。

【0174】

(D) 含窒素塩基性化合物の含有量は、ポジ型レジスト組成物（固形分）100質量部に対し、通常、0.001~10質量部、好ましくは0.001~5質量部、より好ましくは0.001~0.5質量部である。

0.001質量部未満では(D)成分の添加効果が十分得られない。一方、10質量部を越えると感度の低下や非露光部の現像性が著しく悪化する傾向がある。(D)塩基性化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0175】

[5] (E) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、更に(E)フッ素系及び／又はシリコン系

界面活性剤（フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤）のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明のポジ型レジスト組成物が上記（E）界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

これらの（E）界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、（新秋田化成（株）製）、フロラードFC430、431（住友スリーエム（株）製）、メガファックF171、F173、F176、F189、R08（大日本インキ化学工業（株）製）、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106（旭硝子（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0176】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）もしくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることができる。フル

オロ脂肪族化合物は、特開 2002-90991 号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は 2 元共重合体ばかりでなく、異なる 2 種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる 2 種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した 3 元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファック F178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

【0177】

(E) 界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対

して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

【0178】

本発明のポジ型レジスト組成物は、必要に応じて、分子量が2000以下であって、酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する低分子酸分解性化合物を含むことができる。

例えばProc. SPIE, 2724, 355(1996)、特開平8-15865号、USP5310619号、USP-5372912号、J. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 10, No. 3, 511(1997))に記載されている酸分解性基を含有する、コール酸誘導体、デヒドロコール酸誘導体、デオキシコール酸誘導体、リトコール酸誘導体、ウルソコール酸誘導体、アビエチン酸誘導体等の脂環族化合物、酸分解性基を含有するナフタレン誘導体などの芳香族化合物を上記低分子酸分解性化合物として用いることができる。

さらに、特開平6-51519号記載の低分子の酸分解性溶解阻止化合物も220nmの透過性を悪化させないレベルの添加範囲で用いることもできるし、1, 2-ナフトキノンジアジト化合物も使用できる。

【0179】

本発明のレジスト組成物に上記低分子酸分解性溶解阻止化合物を使用する場合、その含有量はレジスト組成物の100質量部(固形分)を基準として、通常0.5～50質量部の範囲で用いられ、好ましくは0.5～40質量部、更に好ましくは0.5～30質量部、特に好ましくは0.5～20.0質量部の範囲で用いられる。

これらの低分子酸分解性溶解阻止化合物を添加すると、前記現像欠陥がさらに改良されるばかりか耐ドライエッチング性が改良される。

【0180】

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて、さらに現像液に対する溶解促進性化合物、ハレーション防止剤、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、接着助剤、架橋剤、光塩基発生剤等を含有することができる。

【0181】

本発明で利用できる現像液に対する溶解促進性化合物の例としては、例えば特

開平3-206458号記載のフェノール性水酸基を2個以上含有する化合物、1-ナフトールなどのナフトール類又はカルボキシル基を1個以上有する化合物、カルボン酸無水物、スルホンアミド化合物やスルホニルイミド化合物などの分子量1000以下の低分子化合物等を挙げることができる。

これらの溶解促進性化合物の配合量としては、組成物全質量(固形分)に対して、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

【0182】

好適なハレーション防止剤としては、照射する放射線を効率よく吸収する化合物が好ましく、フルオレン、9-フルオレノン、ベンゾフェノンのような置換ベンゼン類；アントラセン、アントラセン-9-メタノール、アントラセン-9-カルボキシエチル、フェナントレン、ペリレン、アジレンのような多環式芳香族化合物などが挙げられる。なかでも、多環式芳香族化合物が特に好ましい。これらのハレーション防止剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0183】

また露光による酸発生率を向上させるために、光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤として、ベンゾフェノン、p,p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、ピレン、フェノチアジン、ベンジル、ベンゾフラビン、アセトフェノン、フェナントレン、ベンゾキノン、アントラキノン、1,2-ナフトキノン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの光増感剤は前記ハレーション防止剤としても使用可能である。

【0184】

《使用方法》

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記の成分を(C)溶媒に溶解し、フィルターで濾過し、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。

すなわち、上記ポジ型レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布し、加熱してレジスト膜を形成する。

次いで、所定のマスクを通して露光し、加熱を行い現像する。このようにすると、良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250 nm以下、より好ましくは220 nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248 nm）、ArFエキシマレーザー（193 nm）、F2エキシマレーザー（157 nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0185】

ポジ型レジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

さらに、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%、好ましくは0.2～15質量%、より好ましくは0.5～10質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0、好ましくは10.5～14.5、より好ましくは11.0～14.0である。

【0186】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0187】

合成例（1） 樹脂（1）の合成

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレー

トを 55/45 の割合で仕込みメチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=5/5 に溶解し、固形分濃度 20% の溶液 100 mL を調製した。この溶液に和光純薬製 V-65 を 2 mol % 加え、これを窒素雰囲気下、4 時間かけて 60℃ に加熱したメチルエチルケトン 10 mL に滴下した。滴下終了後、反応液を 4 時間加熱、再度 V-65 を 1 mol % 添加し、4 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水/ISOプロピルアルコール=1/1 の混合溶媒 3 L に晶析、析出した白色粉体である樹脂 (1) を回収した。

C^{13} NMR から求めたポリマー組成比は 46/54 であった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 10700 であった。

【0188】

上記合成例 (1) と同様の操作で樹脂 (2) ~ (10) を合成した。

以下に上記樹脂 (2) ~ (10) の組成比、分子量を示す。(繰り返し単位 1、2、3、4 は構造式の左からの順番である。)

【0189】

【表 1】

表 1

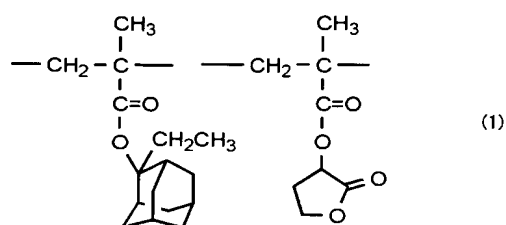
樹脂	繰り返し 単位 1(%)	繰り返し 単位 2(%)	繰り返し 単位 3(%)	繰り返し 単位 4(%)	分子量
2	42	31	27	—	8300
3	42	30	28	—	10300
4	39	35	26	—	8900
5	46	22	30	2	12900
6	38	32	30	—	11300
7	50	20	20	10	11500
8	40	40	20	—	12300
9	40	40	20	—	11300
10	30	30	10	30	11500

【0190】

また、以下に上記樹脂 (1) ~ (10) の構造を示す。

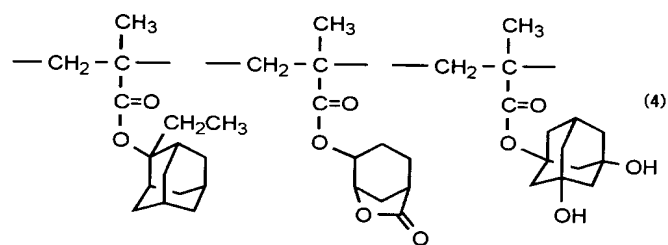
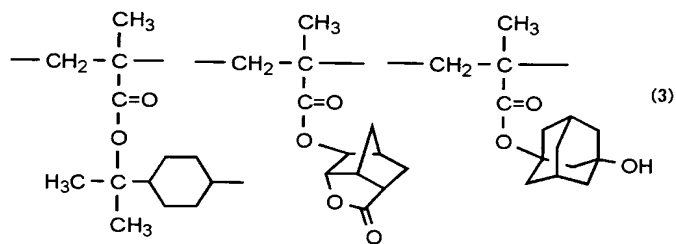
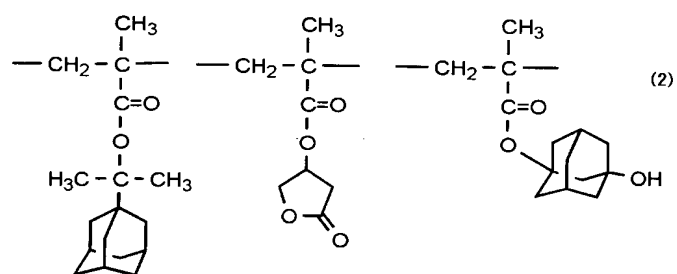
【0191】

【化 49】



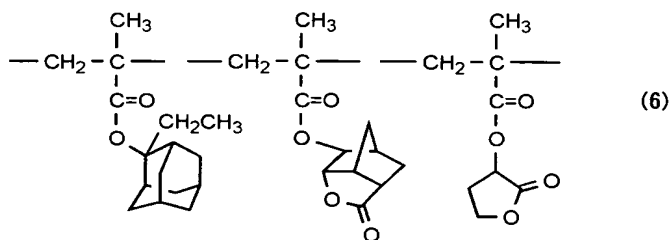
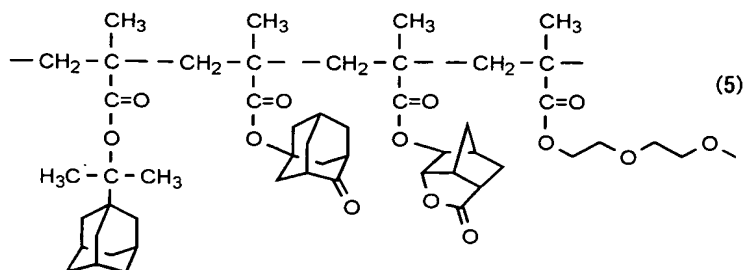
【0192】

【化 50】



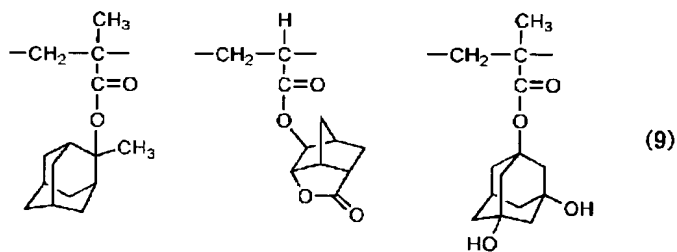
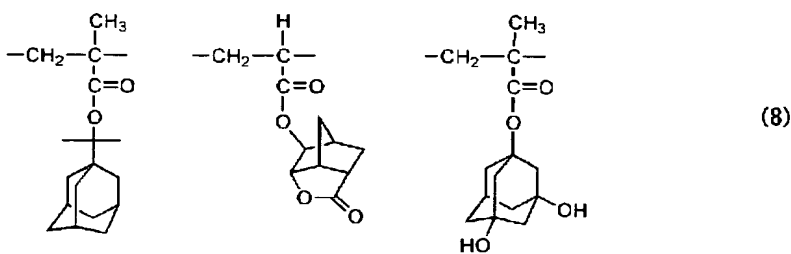
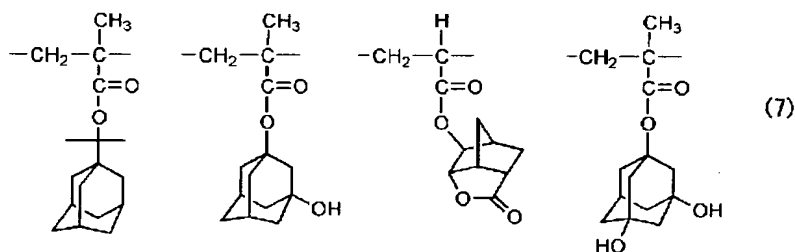
【0193】

【化 5 1】



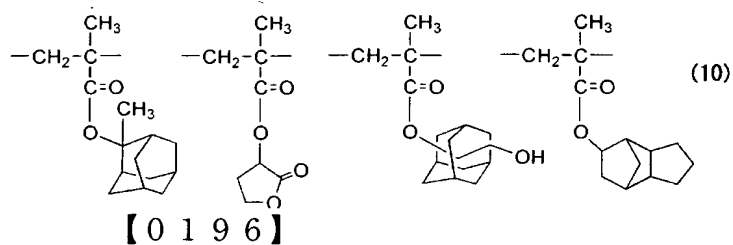
【0 1 9 4】

【化 5 2】



【0195】

【化53】



実施例 1～12 及び比較例 1～2

(ポジ型レジスト組成物の調製と評価)

樹脂 1.03 g、

光酸発生剤 0.00035 mol、

含窒素塩基性化合物 1.65 mg 及び

界面活性剤 全体の 100 ppm

を表 2 に示すように配合し、それぞれ固形分が 11 質量%になるように表 2 に示す溶媒に溶解した後、0.1 μm のマイクロフィルターで濾過し、実施例 1～12 と比較例 1～2 のポジ型レジスト組成物を調製した。

【0197】

【表 2】

表 2

	樹脂	光酸 発生剤 (モル比)	含窒素 塩基性 化合物	界面 活性剤 (質量比)	溶媒 (質量比)	感度 変動 (%)	現像液 展開性 (%)
実施例 1	(1)	z34	N-1	W-1	SL-1	2	94
実施例 2	(2)	z34/z31 (1/2)	N-2	W-2	SL-2	3	90
実施例 3	(3)	z33	N-3	W-3	SL-3	3	89
実施例 4	(4)	z33	N-4	W-4	SL-4	4	86
実施例 5	(5)	z34	N-5	W-1	SL-1 /SL-5 (2/3)	3	92
実施例 6	(6)	z34/z40 (1/2)	N-6	W-2	SL-2 /SL-5 (1/1)	5	91
実施例 7	(7)	z14	N-7	W-3	SL-1 /SL-6 (2/3)	1	83
実施例 8	(8)	z33/z31 (1/2)	N-5	W-4	SL-2 /SL-6 (2/3)	0	81
実施例 9	(9)	z33/z31 (1/2)	N-6	W-1	SL-2 /SL-8 /SL-6 (1/3/6)	4	88
実施例 10	(10)	z33/z31 (1/2)	N-7	W-2	SL-4 /SL-8 /SL-6 (1/3/6)	3	88
実施例 11	(7)	z33/z31 (1/2)	N-1	W-3 /W-1 (1/1)	SL-1 /SL-7 (1/1)	1	82
実施例 12	(8)	z33/z31 (1/2)	N-2	W-4 /W-2 (1/1)	SL-1 /SL-8 /SL-6 (1/3/6)	2	82
比較例 1	(11)	z34	N-6	W-1	SL-6	20	100
比較例 2	(1)	z5	N-6	W-1	SL-6 /SL-8 (3/2)	18	98

【0198】

含窒素塩基性化合物としては、

N-1: 1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン

N-2: 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン

N-3: 4-ジメチルアミノピリジン

N-4: トリフェニルイミダゾール

N-5: ジイソプロピルアニリン

N-6: トリブチルアミン

N-7: トリオクチルアミン

を表す。

【0199】

界面活性剤としては、

W-1: メガファック F176 (大日本インキ (株) 製) (フッ素系)

W-2: メガファック R08 (大日本インキ (株) 製) (フッ素及びシリコン系)

W-3: ポリシロキサンポリマー KP-341 (信越化学工業 (株) 製)

W-4: トロイゾル S-366 (トロイケミカル (株) 製)

を表す。

【0200】

溶剤としては、

SL-1: 3-メトキシ-1-ブタノール

SL-2: 3-メトキシ-3-メチルブタノール

SL-3: 3-エトキシ-1-ブタノール

SL-4: 4-メトキシ-2-ペンタノール

SL-5: 乳酸メチル

SL-6: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

SL-7: プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート

SL-8: プロピレングリコールモノメチルエーテル

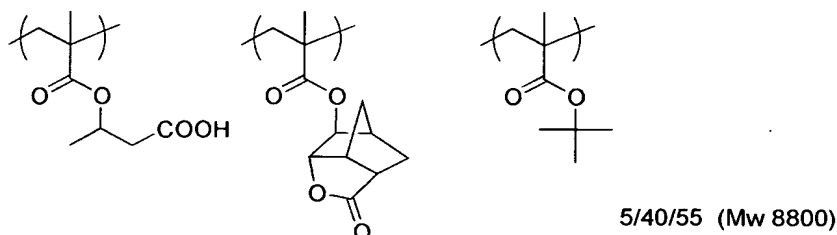
を表す。

【0201】

比較例 1 中の樹脂 (11) は、以下の通りである。

【0202】

【化 54】



【0203】

＜経時での感度変動評価＞

スピncerコーターにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハ上にブリュワーサイエンス社製 ARC 29a を 780 オングストローム均一に塗布し、100℃で90秒間ホットプレート上で乾燥した後、205℃で60秒間加熱乾燥を行い、反射防止膜を形成させた。その後、調製直後の各ポジ型レジスト組成物をスピncerコーターで塗布し120℃で90秒加熱し、0.30 μm のレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜に対し、マスクを通して ArF エキシマレーザーステッパ (ISI 社製 NA=0.6) で露光し、露光後直ぐに120℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥し、レジストラインパターンを得た。

0.15 μm のラインアンドスペース (1/1) パターンを再現する露光量によって感度を表した。

次いで、調整後室温で90日間貯蔵後の各ポジ型レジスト組成物について、同様に感度を測定し、経時での感度変動を評価し、結果を表2に示した。

【0204】

＜現像液展開性評価＞

上記と同様に反射防止膜及びレジスト膜を形成させたシリコンウエハを水平な

電子天秤の上に保持し、ウエハの中心からアルカリ現像液をゆっくりと滴下しつつウエハからアルカリ現像液がこぼれる寸前のアルカリ現像液の重さを測定した。比較例 1 のアルカリ現像液の重さを 100% として各実施例のアルカリ現像液の重さを表 2 に示した。数値が小さいものほど、少量でウエハの全面にアルカリ現像液を展開することができ、現像液展開性が優れていることを示す。

【0205】

表 2 から、本発明のポジ型レジスト組成物は、経時での感度変化が小さく、現像液展開性に優れていることが判る。

【0206】

【発明の効果】

本発明により、経時での感度変化が小さく、現像液展開性に優れたポジ型レジスト組成物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 経時での感度変化が小さく、現像液展開性に優れたポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 単環又は多環の脂環式炭化水素構造を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物及び

(C) 溶媒として、アルコキシ基とアルコール性ヒドロキシル基とが少なくとも3つの炭素原子を挟んで連結されるアルコキシアルコールを含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 2 1 2 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社